



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Monitorización del estado de carga de una batería de flujo redox todo vanadio mediante observador de modo deslizante.

All-vanadium redox flow battery state of charge monitoring by sliding mode observer.

Autor

Arturo Pérez Andrés

Directores

Antonio Lozano Fantoba

Manuel Montiel Argaiz

Ponente

Jesús Bermúdez Cameo

Escuela de ingeniería y arquitectura.

2020/2021

Resumen

El almacenamiento de energía por medio de baterías de flujo redox es un concepto relativamente nuevo. Estas baterías permitirían el almacenamiento de energía a gran escala y poseerían una gran durabilidad. Un problema al que se enfrentan es la obtención del estado de carga (SOC, por las siglas de la expresión inglesa “state of charge”), debido a que ciertos factores producen una degradación que dificulta su medición.

A lo largo del tiempo se han desarrollado diferentes métodos de medición del SOC. Este proyecto implementará un sistema de estimación mediante observador deslizante. El cual compara los valores modelados con los medidos y otorga una estimación de las variables no observables.

El modelo se basa en el descrito en la referencia “Sliding Mode Observer and Dynamic Model Including Capacity Fading Factor” desarrollado por Binyu Xiong y colaboradores [1]. El modelo de degradación por su parte, se implementará basándose en datos simulados [2].

Contenido

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1. Sistemas de almacenamiento energético	3
1.2. Introducción a las baterías de flujo redox	5
1.3. Batería de flujo redox de <i>todo vanadio</i>	7
1.4. Situación actual respecto de la batería de flujo redox	8
1.5. Posibles métodos de medición del estado de carga.....	10
1.6. Objetivos y alcance	11
1.7. Batería del estudio	12
Capítulo 2. Ecuaciones y modelo	13
2.1. Introducción	13
2.2. Variables externas.....	14
2.3. Modelo de la batería.....	15
2.4. Control de la batería	24
2.5. Modelo de la capacidad	30
2.6. Control de la capacidad.....	36
Capítulo 3. Observador	37
3.1. Introducción al control de modo deslizante	37
3.2. Implementación del observador	43
Capítulo 4. Ensayos	48
4.1. Ensayo de pulsos	48
4.2. Ensayo de degradación	56
Capítulo 5. Simulación y resultados.	58
5.1. Capacidad (C_n)	59
5.2. Voltaje en los terminales (V_t)	61
5.3. Estado de carga (SOC)	62
5.4. Conclusiones	64
Capítulo 6. Trabajo futuro.....	65
Abreviaturas.....	66
Referencias.....	67

Capítulo 1. Introducción

1.1. Sistemas de almacenamiento energético

Considerando que la población mundial está en aumento, el rápido crecimiento de algunos países en vías de desarrollo y el desarrollo experimentado por el vehículo eléctrico [3], parece claro que, conforme avancen los años, se va a demandar más y más recurso energético. Para satisfacer esta demanda existen dos posibles vías. La primera consiste en aumentar la producción por métodos tradicionales, algo insostenible a largo plazo, tanto por el uso de recursos no renovables como por la emergencia climática que estos medios de producción acarrearán.

La segunda pasa por la penetración de las energías renovables en el sistema energético, lo cual implica un menor impacto ambiental que la primera. No obstante, las renovables presentan un gran problema y es que, un uso exclusivo de estas fuentes de energía no podría garantizar un suministro eléctrico continuo debido a su estacionalidad e intermitencia. Frente a este inconveniente surge la necesidad de almacenar la energía eléctrica durante los periodos de producción pico para usarse más tarde, en los de producción valle.

Existen varios sistemas capaces de almacenar energía, como se verá a continuación. Todos ellos presentan ventajas e inconvenientes, y con frecuencia, las desventajas tienen un mayor peso.

1.1.1. Bombeo de agua

Este almacenamiento energético se basa en utilizar bombas para elevar el agua en periodos pico y liberarla en periodos valle. Aprovechando su energía cinética y potencial. Para ello se requiere de grandes embalses, por lo que esta forma de almacenamiento es dependiente de la geografía. En ocasiones este método llega a provocar desplazamientos de la población [4].

1.1.2. Baterías inerciales

Los volantes de inercia son sistemas muy duraderos y altamente responsivos. Sin embargo, su uso como medio de almacenamiento se ve limitado por la rapidez de carga y descarga de los mismos. Esta característica los hace adecuados para ciertas aplicaciones, como el frenado regenerativo de los automóviles. Pero prácticamente inútiles en lo que respecta al almacenamiento energético para periodos prolongados [5].

1.1.3. Energía térmica

El principal problema de este sistema es que la conversión calor-electricidad es poco eficiente. Esto hace que este tipo de batería sea difícilmente implementable.

Por otro lado, como ventaja, este tipo de baterías apenas se degradan.

Aunque son prometedoras, las baterías térmicas necesitan mejorar su eficiencia antes de convertirse en una opción viable masivamente [6].

1.1.4. Pilas de combustible

Una pila de combustible es capaz de transformar hidrógeno en electricidad, dejando como únicos subproductos agua y aire caliente. Este sistema necesita un suministro constante de hidrógeno y aire, por lo cual, su operatividad como medio de almacenamiento de energía está ligada a la cantidad de hidrógeno que se puede producir por otros medios [7], [8].

1.1.5. Aire comprimido

Para el almacenamiento de energía por medio de aire comprimido es necesario un depósito, preferentemente natural y subterráneo, de capacidad suficiente. Aunque también depende de la geografía, este medio para almacenar energía es considerablemente menos dependiente que el almacenamiento por bombeo de agua. Pues el número de posibles emplazamientos es mayor. Además del almacén suficientemente grande y hermético este sistema también requiere de un sistema de compresores.

Con todo, es un gran sistema de almacenamiento energético, cuya mayor desventaja es el alto capital inicial necesario para poner en marcha una de estas instalaciones [9], [10], [11].

1.1.6. Baterías electroquímicas

En la actualidad gran parte de las baterías comerciales son de ion-litio y plomo ácido. Estas baterías ya se emplean en vehículos eléctricos y también pueden ser usadas como sistema de apoyo para casas unifamiliares [12]. Sin embargo, no escalan bien, por lo que no son viables para grandes instalaciones. A esto se le suman otros inconvenientes como la degradación con el paso del tiempo, lo que limita considerablemente la vida útil de los dispositivos. O el hecho de que el litio es un recurso limitado y el plomo es altamente contaminante. Por tanto, no son opciones sostenibles.

Sin embargo, las baterías de flujo redox, conocidas como RFBs (por sus siglas en inglés), pueden solucionar parte de estos problemas. Estos dispositivos son fácilmente escalables y apenas se degradan, llegando a tener 5 veces más vida útil que las baterías de ion-litio [13]. Respecto a la sostenibilidad a largo plazo, las RFBs más extendidas usan vanadio, con problemas similares o incluso mayores que la batería de litio. No obstante, hay notables avances en este aspecto, ya que se están desarrollando tecnologías que pretenden sustituir el vanadio por otras especies metálicas (Zn, Fe) o disoluciones de base orgánica que eliminarían este problema [13].

1.2. Introducción a las baterías de flujo redox

Las baterías de flujo redox son un tipo de celda electroquímica con un comportamiento similar al de cualquier batería recargable (celda galvánica secundaria): se basan en la reacción reversible de reducción-oxidación de dos pares redox, como se muestra en la ecuación (1.2.1.).



En estas celdas electroquímicas las reacciones no se producen por contacto directo de los reactivos, sino que tienen lugar a través de un material que permite el intercambio de iones (como una membrana polimérica) y un circuito externo que permite el intercambio de electrones.

Las RFBs tienen la peculiaridad de que las especies electroquímicamente activas son almacenadas en dos tanques externos a la celda en forma de disoluciones (electrolitos). Estas disoluciones son bombeadas continuamente a la celda durante el funcionamiento de la batería. El almacenamiento de los electrolitos en depósitos externos permite desacoplar la potencia y la energía que la batería es capaz de almacenar, característica diferenciadora respecto a otros dispositivos, y de especial interés para el almacenamiento energético a gran escala.

Durante el proceso de descarga, en la semicelda negativa, las especies cargadas, C, se oxidan a C^+ dejando ir electrones (oxidación), los cuales son transportados hacia la carga, y desde ahí, a la semicelda positiva, donde reducen a la respectiva especie cargada (A^+ se reduce a A).

Este proceso libera además ciertos iones, que dependen de las especies reactivas que caracterizan a la batería: aniones, cationes, hidrógeno (protones), etc. Algunos de estos iones atraviesan la membrana de intercambio iónico para equilibrar las cargas en ambas semiceldas. Por su parte, el proceso de carga sucede en el orden inverso [14], [15].

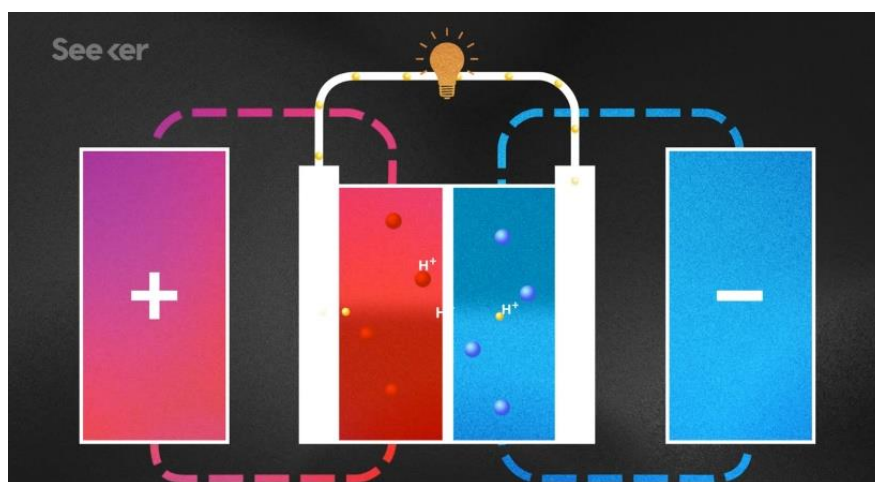


Figura 1.2.1. Proceso de descarga de una batería redox [15].

Las baterías de flujo redox se clasifican atendiendo al disolvente y las especies electroquímicamente activas. Así, las RFBs se pueden dividir en cuatro grupos [14]:

- Acuosas basadas en metal: las más desarrolladas, entre las que se encuentran las de hierro-cromo o las *todo vanadio*.

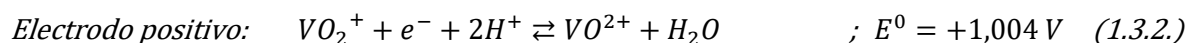
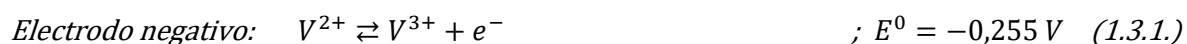
- Acuosas orgánicas: que evitan la necesidad de especies activas caras y de difícil extracción. Aquí se encontrarían las basadas en quinona o las TEMPO.

- No acuosas organometálicas: el propósito de las baterías no acuosas es superar el relativamente bajo potencial que limita a las acuosas.

- No acuosas orgánicas: estas baterías pretenden unir los puntos positivos de las no acuosas (mayores potenciales) y de las orgánicas (no dependencia de especies metálicas).

1.3. Batería de flujo redox de *todo vanadio*

Dentro de las baterías de flujo redox acuosas, son de especial interés *las todo vanadio* (VRFB, por sus siglas en inglés), que trabajan con vanadio en 4 estados de oxidación: V(V) y V(IV) en la semicelda positiva, y V(III) y V(II) en la semicelda negativa. Las reacciones que suceden en los electrodos y la reacción total son las siguientes:



Las VRFBs tienen, basándose en estas reacciones, un voltaje de celda estándar de 1,259 V. Su densidad energética es baja, pues este valor es inferior al de otros tipos de baterías como las ion-Li con $E^0 = 3,6 \text{ V}$ o las plomo ácido con $E^0 = 2 \text{ V}$ [16].

Una ventaja que presentan *las todo vanadio* frente a baterías de flujo redox que usan otras especies es que no existe contaminación cruzada entre electrolitos. Sin embargo, a pesar de existir un único elemento activo en los distintos estados de oxidación, aparecen reacciones adversas como son la generación de gases (H_2 en la semicelda negativa y O_2 o CO_2 en la positiva) o la oxidación de las especies activas por el oxígeno del aire [17].

Estas reacciones secundarias, sumadas a las diferentes tasas de difusión y migración a través de la membrana de las distintas especies de vanadio y a la variación en el volumen del electrolito en el interior de los tanques producen una pérdida de la capacidad de la batería [14], [18].

1.4. Situación actual respecto de la batería de flujo redox

Los primeros usos prácticos de las baterías de flujo redox se remontan a 1973. En esos años NASA pretendía usar estas baterías para viajes de larga duración. Usaban baterías de hierro-cromo (ICRFB, por sus siglas en inglés) [19].

En la década de los 80, el equipo liderado por la por la profesora Maria Skyllas-Kazacos comienza el desarrollo las VRFBs en la universidad de Nueva Gales del Sur (Australia) [20]. Estas baterías tardan más ciclos en perder la misma capacidad que las ICRFBs y el proceso de recuperación del equilibrio electrolítico produce menos problemas. Desde entonces se ha seguido investigando este tipo de dispositivos. Pero no ha sido hasta hace pocos años cuando el interés por las RFBs se ha disparado porque el almacenamiento de energía se ha convertido en una necesidad perentoria debido al auge de las energías renovables. De hecho, hasta la segunda década del siglo XXI, todas las instalaciones de VRFBs eran de carácter académico.

Las VRFBs aún presentan problemas para una mayor expansión a nivel global, como son el uso de vanadio, material caro y escaso o la baja densidad energética comparada con otros sistemas electroquímicos como las de ion-Li o Pb-ácido. A esto hay que añadir un inconveniente, que se puede solventar con relativa facilidad, como es el desequilibrio que sucede en los electrolitos. Este desequilibrio provoca pérdidas de capacidad y eficiencia de la batería, pero se puede reducir e incluso restaurar con un conocimiento preciso del estado de carga.

Aún con toda la problemática que rodea las baterías de flujo redox, ya existen empresas que las fabrican y distribuyen. Como son: Sumitomo Electric, Schmid o VRB Energy, entre otros [21], [22].

En el siguiente mapa se puede apreciar el volumen de VRFB instaladas en todo el mundo:

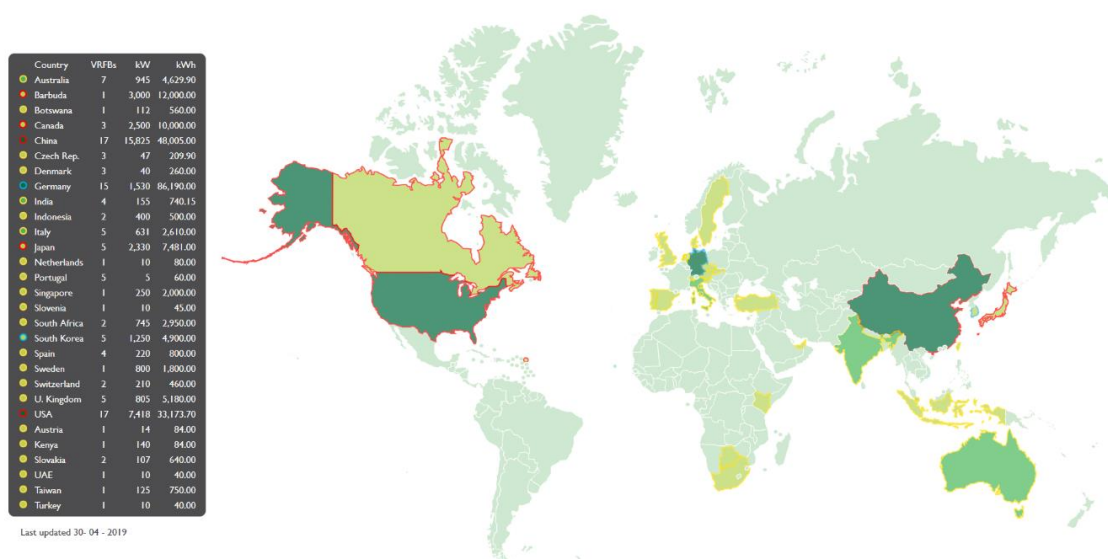


Figura 1.4.1. Instalaciones de VRFBs en todo el mundo [23].

Como se puede observar gran parte de las instalaciones se encuentran en China, este país es el principal productor de vanadio. China contó en 2017 con una producción de 43.000 Tm de vanadio, dejando en un modesto segundo lugar a Rusia con 16.000 Tm ese mismo año [24].

Por ello, es de esperar que, con unos precios más asequibles que en el resto del mundo debido a su explotación local y su creciente demanda energética, el mercado de las VRFBs se continúe expandiendo en China como hasta ahora durante los próximos años.

1.5. Posibles métodos de medición del estado de carga

Los distintos métodos para la estimación del SOC de una batería redox pueden agruparse en [25]:

- Medida directa: se miden parámetros eléctricos de la batería, como el voltaje o la impedancia a partir de los cuales se obtiene una estimación. Algunos de los métodos son:

- Voltaje de circuito abierto.
- **Voltaje en los terminales.**
- Impedancia.
- **Impedancia obtenida mediante espectroscopia.**

- Basados en la corriente de descarga: la corriente de descarga se integra en el tiempo para obtener el SOC. El método más popular es el conteo de columbios.

- Sistemas adaptativos: Estos sistemas ajustan el SOC para diferentes condiciones de descarga. Algunos de los métodos son:

- Redes neuronales de retro propagación [26].
- Máquinas de vectores soporte [27], [28].
- Redes neuronales difusas [29].
- Filtro de Kalman extendido [30].
- **Observador deslizante [1].**

Trabajar con varios métodos en paralelo permite confirmar la estimación del SOC cuando éstos diferentes métodos proporcionan el mismo valor. Además, también permiten detectar inequívocamente cuándo (al menos) una de estas mediadas es incorrecta, que será en el momento en que los valores calculados por ambos métodos discrepen.

El principal motivo por el que uno de los métodos de medición puede dar lugar a una medida errónea es debido a la degradación de la capacidad de la batería. Por ello, trabajando con varios métodos de medición se puede establecer una alarma sobre cuándo se ha de remezclar el electrolito con el objetivo de devolver el balance.

Este proyecto implementará un **observador deslizante** basado en un modelo eléctrico cuyo **voltaje** se mide **en terminales**.

Por su parte, en el **Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión (LIFTEC)** se está trabajando también en un modelo óptico de medición por **espectroscopia**. Sin embargo, la implementación de ambos métodos en paralelo queda como trabajo futuro, fuera del alcance de este proyecto.

1.6. Objetivos y alcance

El conocimiento preciso del estado de carga de las baterías de flujo redox es un factor determinante para prolongar la vida útil de estos dispositivos y optimizar su funcionamiento y eficiencia. Si bien hay métodos precisos para cuantificar el SOC, es difícil implementarlos en continuo debido a las características de los electrolitos. Por ello, el objetivo principal de este trabajo es desarrollar un método de medición del SOC basado en un modelo eléctrico, el cual proporcionará estimaciones de forma continua. De manera paralela, se estudiará la degradación de la batería y sus efectos sobre el SOC. Implementando los datos de degradación en el modelo se espera conseguir una mejora de la estimación para un prolongado tiempo de uso.

Para lograr estos objetivos será necesario conocer una serie de factores inherentes a la batería, que serán obtenidos mediante ensayos. Asimismo, el modelo habrá de validarse frente a resultados experimentales.

El modelo desarrollado en este trabajo proporcionará información valiosa para el control y el mantenimiento de la batería. Será complementado, en un futuro próximo, con medidas de absorbancia de los electrolitos en un dispositivo real para mejorar la precisión de las estimaciones y prolongar la vida útil de la batería.

1.7. Batería del estudio

Los datos experimentales que proporcionan distintos parámetros del modelo han sido obtenidos en el LIFTEC empleando una batería como la de la *figura 1.7.1*. Se trata de una monocelda de 9 cm² de área activa alimentada con electrolitos de vanadio. Esta batería consta de los siguientes elementos:

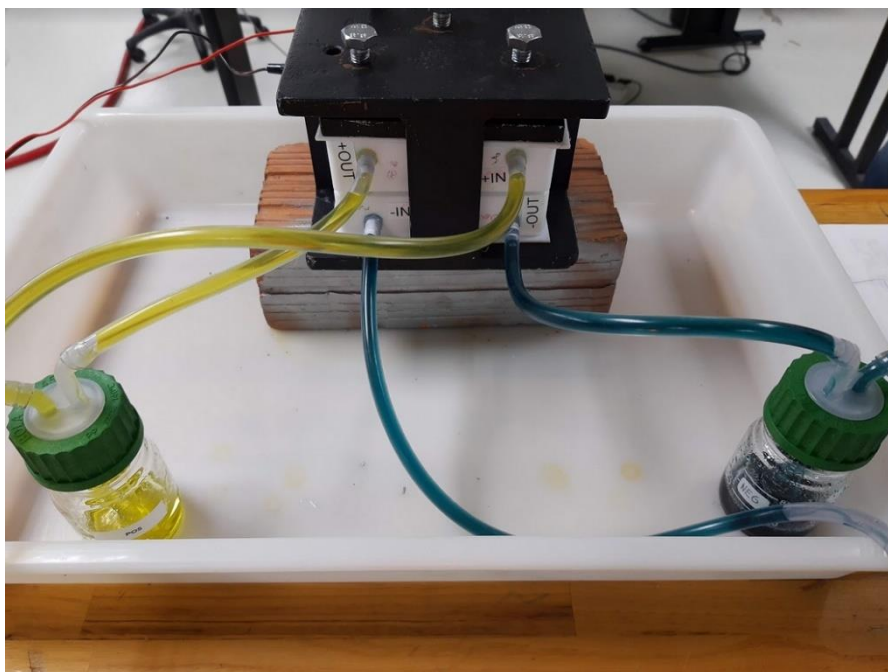


Figura 1.7.1. Monocelda de LIFTEC.

- Membrana de intercambio iónico: Nafion® 212.
- Electrodo: Sigracell SGL4.6TA; Tamaño de 9 cm² y 4,6 mm de espesor que se comprime hasta 3 mm.
- Electrolito: 0,4 mol/l de vanadio (total), 2,0-3,0 mol/l H₂SO₄, 0,05 mol/l H₃PO₄.

El electrolito negativo se mantiene en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación con el aire y la consecuente pérdida de capacidad.



Figura 1.7.2. Atmósfera de nitrógeno para el V(III) y V(II).

Capítulo 2. Ecuaciones y modelo

2.1. Introducción

Este capítulo está dedicado a mostrar las ecuaciones que definen el modelo y el observador desarrollado por Binyu Xiong y colaboradores [1], así como el desarrollo de su integración en un modelo de Matlab-Simulink.

El sistema con el que se trabaja se compone de 6 bloques:

- 1) Variables externas: son medibles, conocidas o directamente controlables. Las ecuaciones que definen el modelo necesitarán de estos valores.
- 2) Modelo de la batería: este bloque modela todas las variables que definen al sistema en función de aquellas que introducimos de manera externa. La única excepción será el voltaje en los terminales, que se modelará a pesar de ser medible únicamente con propósitos comparativos.
- 3) Control de la batería: informa al modelo de la batería cuándo ésta se encuentra completamente cargada o descargada, y fuerza una actuación en consecuencia. Además, proporciona de manera continua los valores de los parámetros eléctricos que caracterizan la batería.
- 4) Modelo de la capacidad: muestra cómo la capacidad de la batería se degrada con el paso del tiempo.
- 5) Control de la capacidad: informa al modelo de la capacidad de cuándo el electrolito debe ser remezclado, restaurando el balance electrolítico y con ello su capacidad.
- 6) Observador: en función de los bloques de modelo anteriores, al observador se le informa de cuál es voltaje en los terminales y estima el estado de carga.

2.2. Variables externas

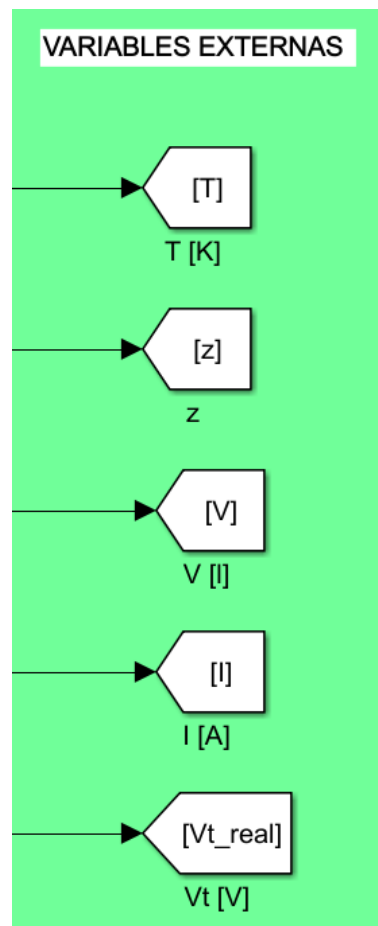


Figura 2.2.1. Variables externas en Matlab-Simulink.

Las variables que introducimos al sistema son:

- T: temperatura del electrolito en Kelvin.
- z: número de electrones transferidos en la reacción, que para las VRFB es 1.
- V: volumen de cada uno de los tanques que contienen el electrolito en litros.
- I: intensidad de corriente que se aplica o demanda a la batería en amperios. De la manera en la que se desarrolla el modelo, una intensidad negativa representa a la batería cargando y un valor positivo representa a la batería descargando.
- V_t : voltaje en los terminales de la batería en voltios.

Los datos que se proporcionan para la temperatura, intensidad y voltaje en los terminales pueden ser obtenidos e informados de manera continua a través de sus respectivos sensores.

2.3. Modelo de la batería

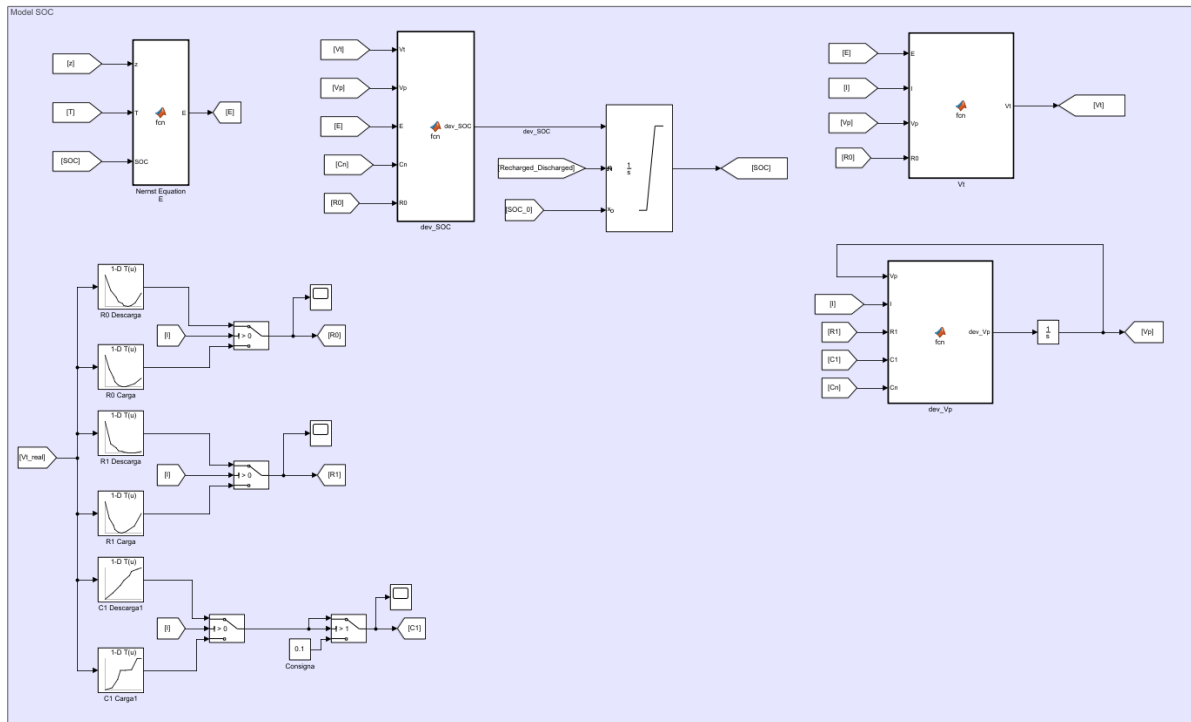


Figura 2.3.1. Diagrama general del modelo de la batería en Matlab-Simulink.

El modelo de la batería está diseñado según un modelo eléctrico como el mostrado en la siguiente figura.

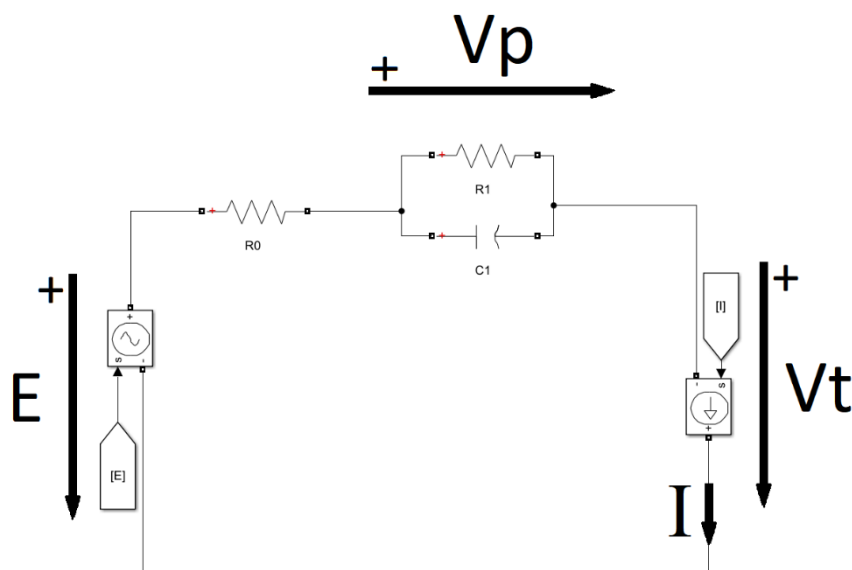


Figura 2.3.2. Modelo eléctrico de la batería [1].

Donde los siguientes términos son definidos como:

- E : fuerza electromotriz.
- V_p : voltaje de polarización.
- V_t : voltaje en los terminales de la batería en voltios.
- R_0 : resistencia que modela la componente permanente del sistema. Representa la resistencia de los electrodos, membrana y electrolito.
- R_1/C_1 : conjunto que modela la componente transitoria del sistema. Representa las pérdidas de polarización.

Este proyecto no pretende validar ni encontrar debilidades en el modelo eléctrico, éste tan solo se usa como una herramienta necesaria para aplicar el observador deslizante. Por lo tanto, no se van a derivar sus ecuaciones, y se va a suponer el modelo como correcto.

2.3.1. Fuerza electromotriz (E)

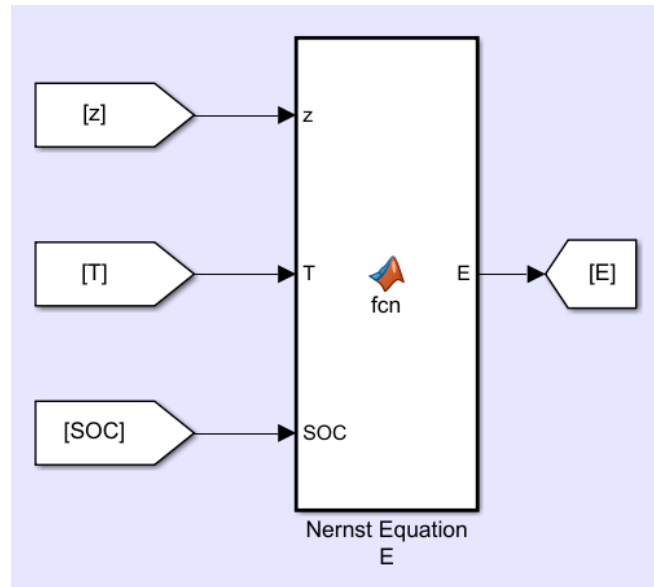


Figura 2.3.1.1. Diagrama de la fuerza electromotriz del modelo de la batería en Matlab-Simulink.

```
function E = fcn(z,T,SOC)

Eo = 1.4;
R = 8.314472;
F = 96485.3365;

E = Eo + (2*R*T / (z*F)) * log(SOC / (1-SOC)) ;
```

Figura 2.3.1.2. Código del bloque Nernst Equation E en Matlab-Simulink.

$$E = E^{\circ} + \frac{2RT}{zF} \ln\left(\frac{SOC}{1-SOC}\right) \quad (2.3.1.1.)$$

Siendo:

- E° : voltaje de celda, obtenido experimentalmente por S. Corcuera y M. Skyllas-Kazacos [31]; $E^{\circ} = 1,4$ V.
- R: constante de los gases ideales.
- F: constante de Faraday.

El valor de E representa el potencial de equilibrio del sistema (potencial a circuito abierto) y se estima mediante la ecuación de Nernst que supone que ambas semiceldas están en equilibrio.

Dado que E es calculado en base al SOC, y teniendo en cuenta que en la teoría el rango del SOC siempre comprenderá entre el 0 % y el 100 % sin importar el grado de degradación de la batería. Por lo tanto, lo que verdaderamente calcula este bloque es la fuerza electromotriz para una batería balanceada cuya capacidad es C_n , sea cual sea C_n en ese instante, siendo C_n en realidad la máxima capacidad que podría llegar a almacenar la batería en su estado de degradación actual. Para una pila electroquímica,

C_n se mantendrá aproximadamente constante durante una importante parte del tiempo de la vida útil de la batería.

Como más tarde se observará, esta afirmación no es completamente cierta, pues la precisión de esta ecuación irá disminuyendo conforme pase el tiempo de utilización de la batería desde el último calibrado de la misma. Esto es debido a que el rango de trabajo del SOC no comprenderá exactamente entre el 0% y el 100%. En cualquier caso, devolver la precisión a la ecuación será tan fácil como realizar un recalibrado, es decir, reajustar los valores de carga mínimo y máximo de la batería al 0% o al 100% del SOC.

Esto se desarrolla con mayor profundidad en el apartado 2.4.1.

2.3.2. Voltaje en los terminales (V_t)

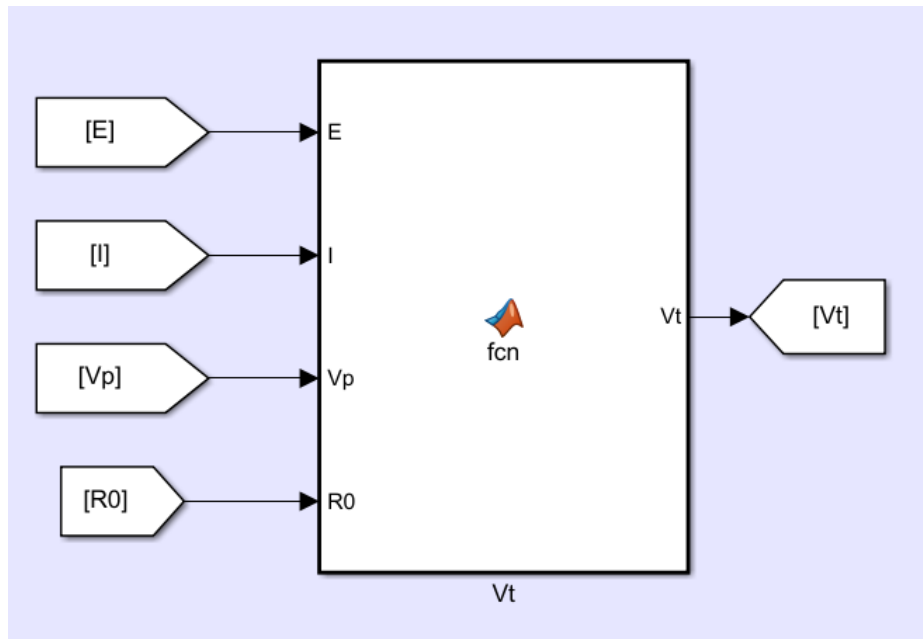


Figura 2.3.2.1. Diagrama del voltaje en los terminales del modelo de la batería en Matlab-Simulink.

```
function Vt = fcn(E,I,Vp,R0)

Vt = E-R0*I-Vp;
```

Figura 2.3.2.2. Código del bloque V_t en Matlab-Simulink.

$$V_t = E - R_0 I - V_p \quad (2.3.2.1.)$$

El voltaje en los terminales es la tensión en los bornes de la celda y es la única medida eléctrica que se realiza en la batería de manera continua, ya que la intensidad es impuesta.

La ecuación 2.3.2.1. describe el valor de V_t según el modelo eléctrico, el valor real de V_t se informa en el observador.

Este bloque no toma acción ninguna sobre el observador. Se desarrolla con el fin de proporcionar una comparativa entre el modelo, al cual solo se le informa de la intensidad, y el observador, al cual se le suministra también V_t .

2.3.3. Voltaje de polarización (V_p)

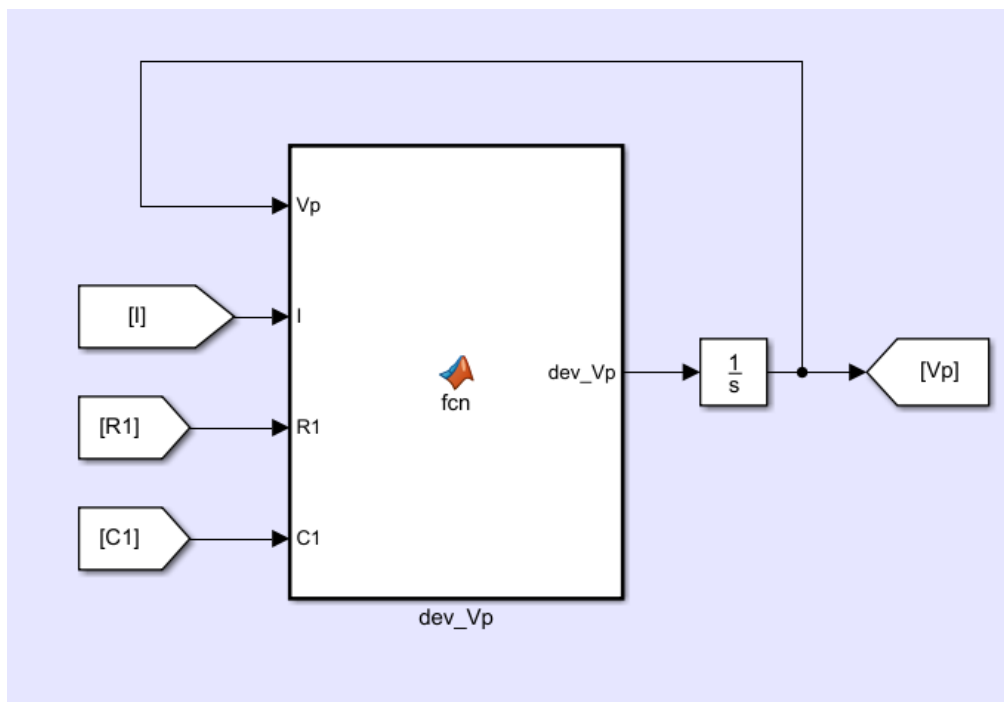


Figura 2.3.3.1. Diagrama del voltaje de polarización del modelo de la batería en Matlab-Simulink.

```
function dev_Vp = fcn(Vp, I, R1, C1, Cn)
dev_Vp = I/Cn - Vp/(R1*C1);
```

Figura 2.3.3.2 Código del bloque dev_Vp en Matlab-Simulink.

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{I}{C_1} - \frac{V_p}{R_1 C_1} \quad (2.3.3.1.)$$

El voltaje de polarización es la componente que representa la resistencia a la polarización (R_1/C_1) de los portadores de cargas.

Este voltaje no es medible, ya que su medición pasaría por la obtención instantánea de R_1 y C_1 . Estos valores característicos se obtienen mediante ensayo. Por lo tanto, V_p se calcula en función de I , valor que se impone, y de los parámetros característicos del sistema, que han sido previamente ensayados. Los cuales, a su vez, son dependientes de V_t .

2.3.4. Estado de carga (SOC)

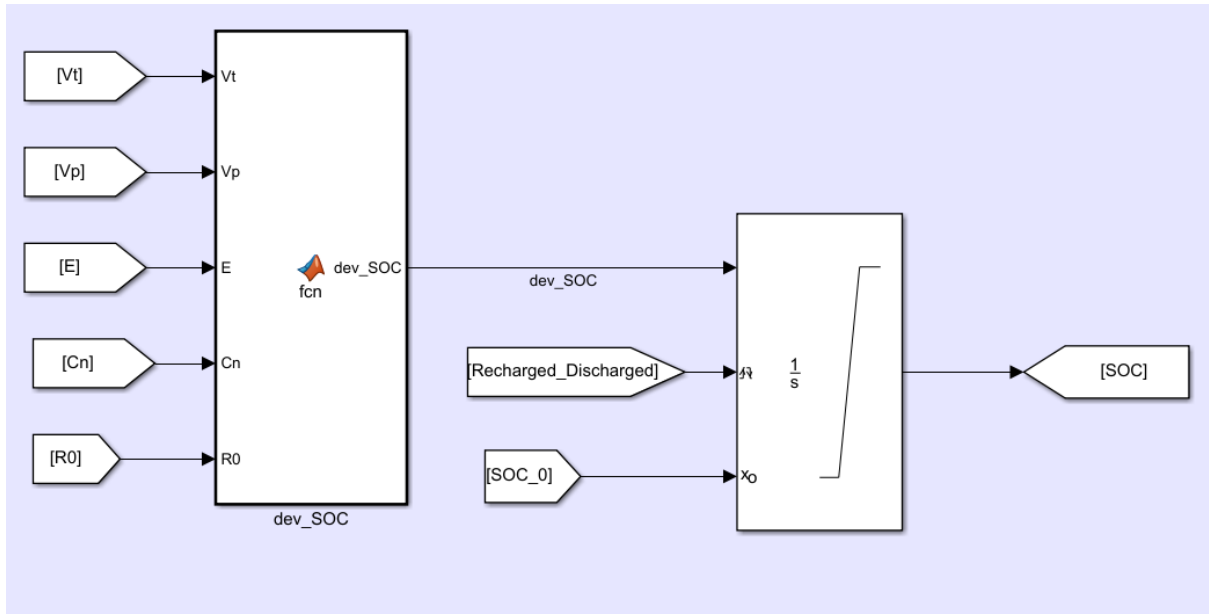


Figura 2.3.4.1. Diagrama del estado de carga del modelo de la batería en Matlab-Simulink.

```
function dev_SOC = fcn(Vt,Vp,E,Cn,Recharged_Discharged,R0)
dev_SOC = Vt/(R0*Cn) - E/(R0*Cn) + Vp/(R0*Cn) ;
```

Figura 2.3.4.2. Código del bloque dev_SOC en Matlab-Simulink.

El SOC se entiende como el cociente entre la capacidad actual (C_c) y la capacidad total (C_n):

$$SOC = \frac{C_c}{C_n} = SOC_0 - \int_0^t \frac{I}{C_n} dt \quad (2.3.4.1.)$$

Su derivada queda como:

$$\frac{dSOC}{dt} = -\frac{I}{C_n} = \frac{V_t}{R_0 C_n} - \frac{E}{R_0 C_n} + \frac{V_p}{R_0 C_n} \quad (2.3.4.2.)$$

El siguiente bloque es un integrador que limita los valores del SOC entre 0,99 y 0,01 con el objetivo de evitar las indeterminaciones que unos valores de 0 o 1 causarían en la ecuación 2.3.1.1.

Asimismo, se le incluye la variable "SOC_0" que indica la condición inicial del integrador a la vez que recalibra la batería cuando está completamente cargada o descargada. Esto se realiza por medio de la variable "Recharged_Discharged". En la sección 2.4.2. se ofrece una explicación más detallada sobre el funcionamiento de "SOC_0" y "Recharged_Discharged".

2.3.5. Parámetros característicos (R_0 , R_1 , C_1)

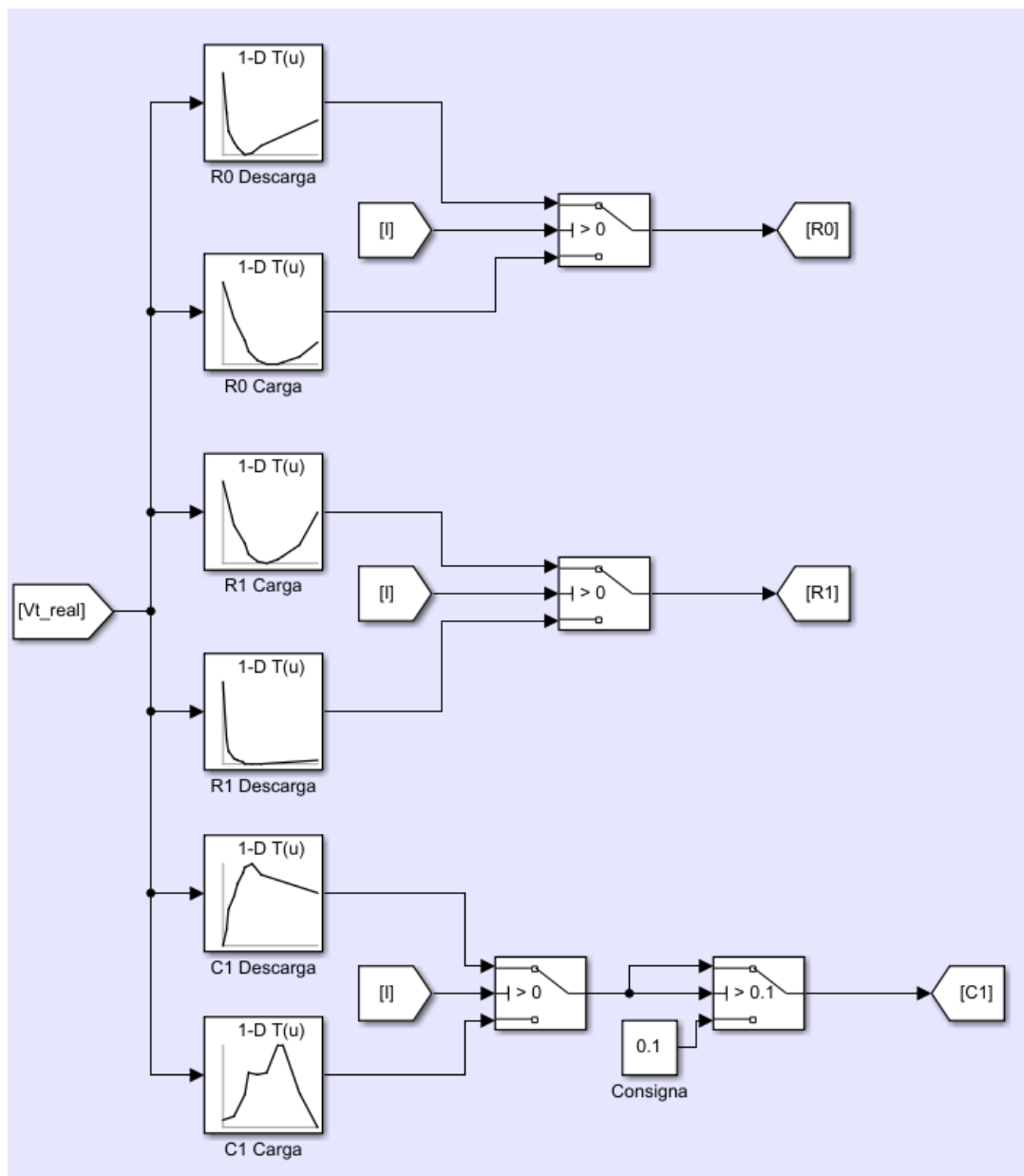


Figura 2.3.5.1. Diagrama de los parámetros característicos del modelo de la batería en Matlab-Simulink.

Los parámetros eléctricos que caracterizan al sistema vistos en la *figura 2.3.2.* son definidos en función de los valores tomados en un ensayo de pulsos. Estos parámetros se incorporan al sistema por medio de bloques $1-D T(u)$ a los que se les ha proporcionado una tabla valores de los parámetros en función de V_t . Todos los puntos intermedios entre 2 valores de la tabla son extrapolados linealmente.

Para un mismo V_t los parámetros toman valores diferentes en el proceso de carga y de descarga, lo cual se establece por medio del signo de la intensidad con un bloque *Switch*.

Además, debido a la linealización, existen valores de V_t para los cuales C_1 se vuelve negativa, lo cual no tendría sentido físico, ya que representaría una resistencia negativa en las pérdidas de polarización. Por ello se limita su salida a 0,1 F por medio de otro bloque *Switch*. Esto solo sucede para C_1 ya que su límite cuando V_t tiende a infinito es menos infinito, mientras que para el resto de los parámetros es más infinito.

2.4. Control de la batería

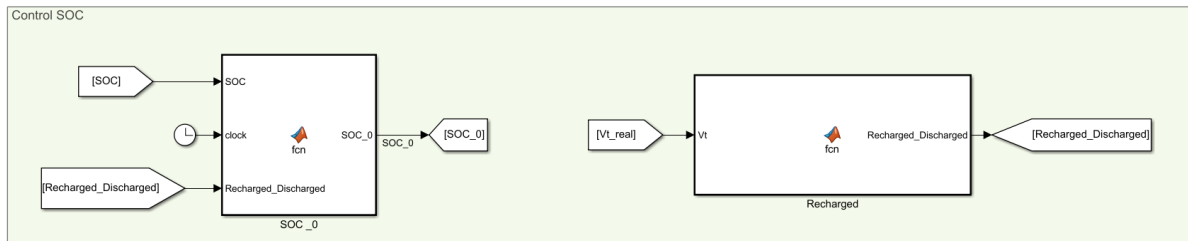


Figura 2.4.1. Diagrama general del control de la batería en Matlab-Simulink.

La función de este bloque es la de notificar al modelo de la batería de casos excepcionales en el comportamiento normal del dispositivo. Con esta información el modelo será capaz de corregir desviaciones en la medición.

Sin embargo, este bloque no es sustitutivo del sistema de seguridad (el cual no está representado en este proyecto). La función de este bloque es reducir los errores en la monitorización del estado de carga. En ningún caso los valores aquí calculados producen efecto alguno sobre las variables que afectan físicamente a la batería.

2.4.1. Estado de carga inicial (“SOC_0”)

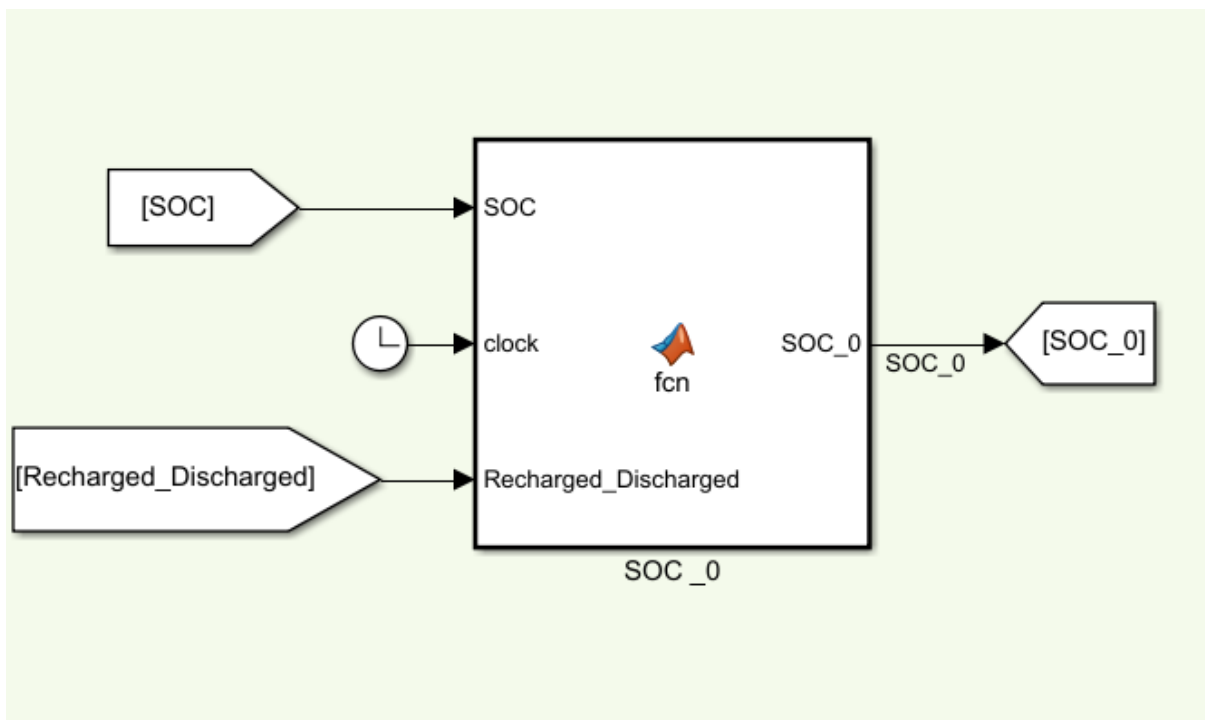


Figura 2.4.1.1. Diagrama del estado de carga original del control de la batería en Matlab-Simulink.

```
function SOC_0 = fcn(SOC, clock, Recharged_Discharged)

SOC_0=SOC;

if clock == 0 || Recharged_Discharged == -1
    SOC_0 = 0.01
end

if Recharged_Discharged == 1
    SOC_0 = 0.99
end
```

Figura 2.4.1.2. Código del bloque SOC_0 en Matlab-Simulink.

“SOC_0”, es el valor al que se inicializa la batería. En la teoría, el valor para el estado de carga en el primer ciclo, cuando $t=0$ (es decir cuando “clock” = 0), es de 0, considerando la batería completamente descargada. En la práctica, el modelo no puede trabajar con un valor de SOC = 0, debido a que el logaritmo en la ecuación 2.3.1.1. provoca una indeterminación, así que el SOC se inicializa en 0,01.

Durante el funcionamiento normal de la batería, tras el instante original, “SOC_0” se actualiza para ser igual al valor de SOC. El objetivo de esta acción es el de almacenar la variable en caso de que el sistema se detenga.

“SOC_0” desempeña, además, otra función. Para los escenarios en los que el SOC es conocido, por medio de “SOC_0” y “Recharged_Discharged” se forzará la modificación en el valor medido del SOC al valor real conocido.

El motivo de esta discrepancia reside en que el SOC es un valor que siempre debería estar entre 0 y 1, pero, como C_n se degrada, el valor de C_n para un SOC = 1 en un instante no coincide con el de un valor SOC = 1 en un instante posterior.

En la siguiente figura se representa la batería al 50% de su capacidad sin degradación y tras haberse degradado C_n a la mitad de su valor original. Tras la pérdida de capacidad, el nuevo valor del SOC = 0,5 se sitúa en donde se situaba originalmente el valor de SOC = 0,25.

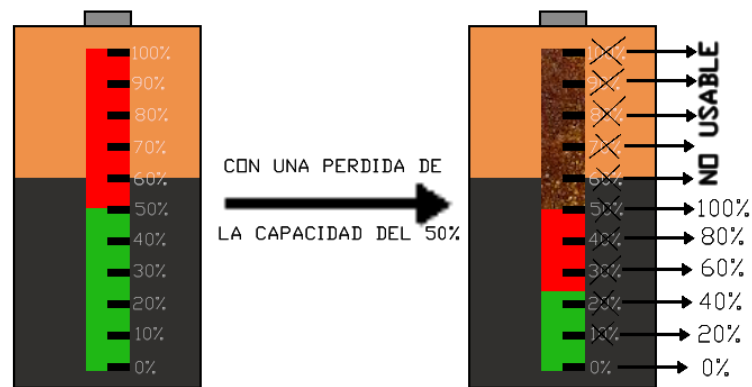


Figura 2.4.1.3. Relación entre el estado de carga y la degradación de la batería.

Es decir, llamando C_0 al valor original de C_n tenemos los siguientes valores:

Estado 1	Estado 2
SOC = 50%	SOC = 50%
$C_n = C_0$	$C_n = C_0/2$
$C_c = C_0/2$	$C_c = C_0/4$

Un modelo perfecto de la degradación de la batería, en teoría, sería capaz de proporcionar de manera continua el valor de C_n . Pero incluso de ser así, no se obtendrá el valor exacto del SOC, debido a la manera en la que éste se calcula. Esto sucede porque el SOC según la ecuación 2.3.4.1. se calcula mediante su derivada, donde SOC_0 se supone constante cuando en realidad no lo es, ya que disminuye conforme se degrada la batería.

$$SOC = \frac{C_c}{C_n} = SOC_0 - \int_0^t \frac{I}{C_n} dt \quad (2.4.1.1.)$$

Como el SOC es proporcional a C_n una sencilla acción correctora para mitigar este inconveniente consiste en reajustar la desviación del SOC_0 al valor real en aquellos puntos que el SOC es conocido. Estos puntos se dan cuando V_t es máximo y mínimo, en estos casos C_c es igual C_n y a 0 respectivamente, por ende, SOC = 1 y SOC = 0.

Por ello, cuando el bloque “SOC_0” sea consciente que la batería está completamente cargada o descargada a través de “Recharged_Discharged”, la variable “SOC_0” cambiara drásticamente. A su vez, se forzará la modificación de “SOC” al valor de “SOC_0”. Corrigiendo con ello el error acumulado en la medición del SOC y haciendo efectivo el calibrado de la batería. Esta acción producirá un salto en el valor del SOC, desde aquel valor que se estimaba al valor real, que será de aproximadamente 0,99 o 0,01, como se muestra en la imagen.

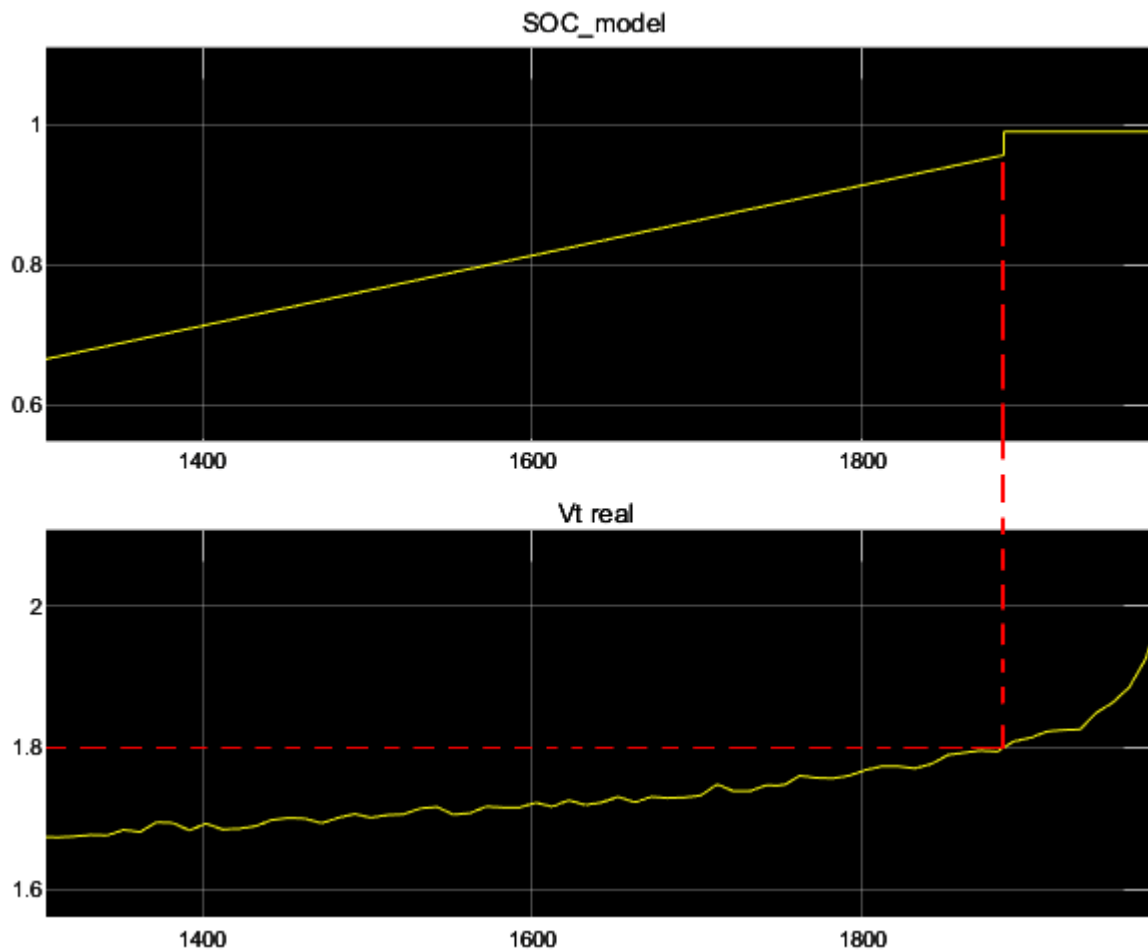


Figura 2.4.1.4. Corrección del error del SOC por medio del bloque SOC_0.

Esta figura muestra la evolución del SOC en relación con V_t . En este ejemplo la batería ha estado trabajando por un tiempo indeterminado sin llegar en ningún instante a estar completamente cargada o descargada. Finalmente se ha decidido cargar por completo la batería. Cuando el SOC marcaba un valor en torno al 95%, V_t se encontraba en un valor de 1,8 V, punto a partir del cual, como se detallará en la próxima sección, se considera que la batería está completamente cargada. Existe entonces una discrepancia, entre el SOC que se muestra y el real, en torno al 5%. En este momento mediante las variables “SOC_0” y “Recharged_Discharged” se fuerza al valor del SOC a corregirse para hacerse SOC = 99%. Ya que de corregirse a un valor del 100% la ecuación 2.3.4.1. provocaría que el programa se detuviese.

2.4.2. Notificación de Cargado y Descargado (“Recharged_Discharged”)

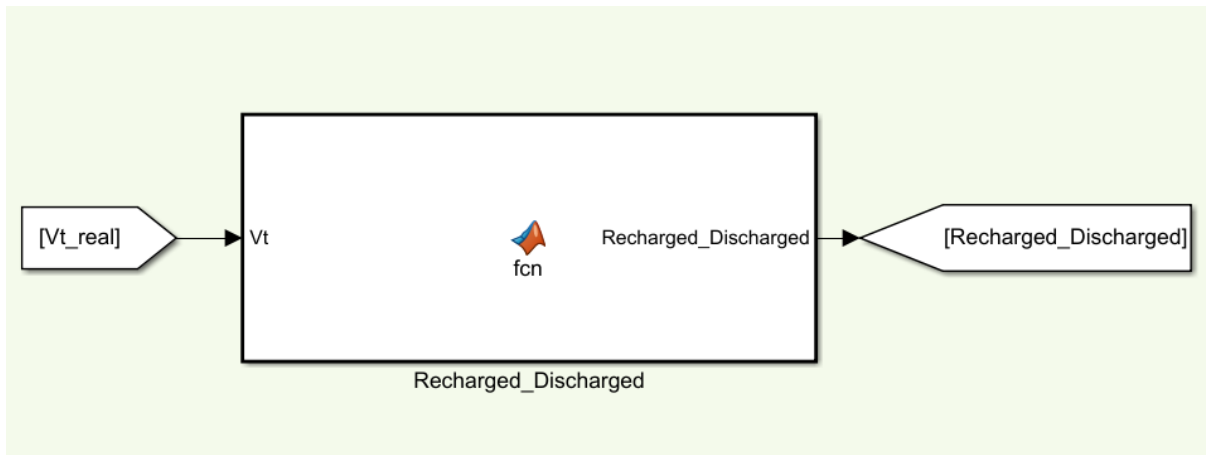


Figura 2.4.2.1. Diagrama de la notificación de cargado y descargado del control de la batería en Matlab-Simulink.

```
function Recharged_Discharged= fcn (Vt)

Recharged_Discharged = 0

if Vt>1.8
    Recharged_Discharged=1
end

if Vt<0.85
    Recharged_Discharged =-1
end
```

Figura 2.4.2.2. Código del bloque Recharged_Discharged en Matlab-Simulink.

Este bloque notifica al resto del sistema cuando la batería se encuentra completamente cargada, momento en el que la variable “Recharged_Discharged” toma un valor de 1, o completamente descargada, tomando un valor de -1. Durante el resto de tiempo operativo tomará un valor de 0.

Es posible conocer el valor del SOC en estos 2 escenarios ya que V_t cambia abruptamente en estas situaciones. En las gráficas siguientes se expone este salto en el valor de V_t .

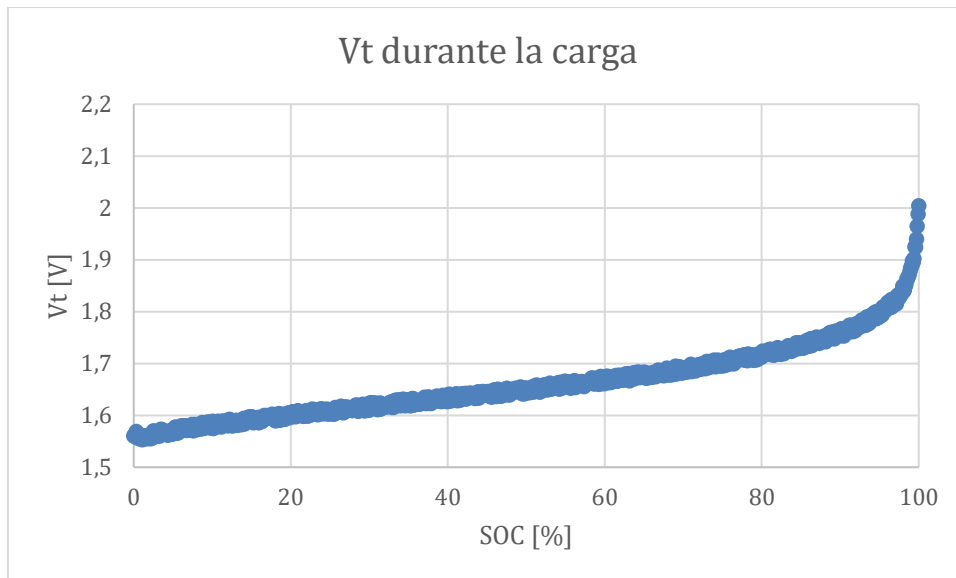


Figura 2.4.2.3. Evolución de V_t en función del SOC para el proceso de carga.

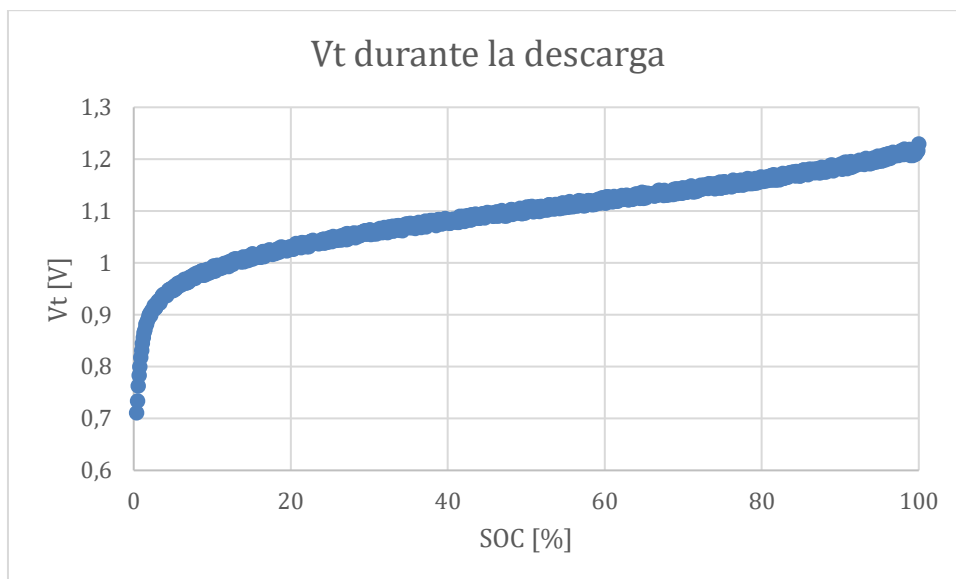


Figura 2.4.2.4. Evolución de V_t en función del SOC para el proceso de descarga.

Por tanto, se pueden definir unos valores para el voltaje tales que en función de si la batería se encuentra en proceso de carga o de descarga se pueda asegurar que el SOC de la batería es 1 o 0. Y estos valores se establecen en 1,8 V para el sistema completamente cargado y 0,85 V para el sistema completamente descargado.

2.5. Modelo de la capacidad

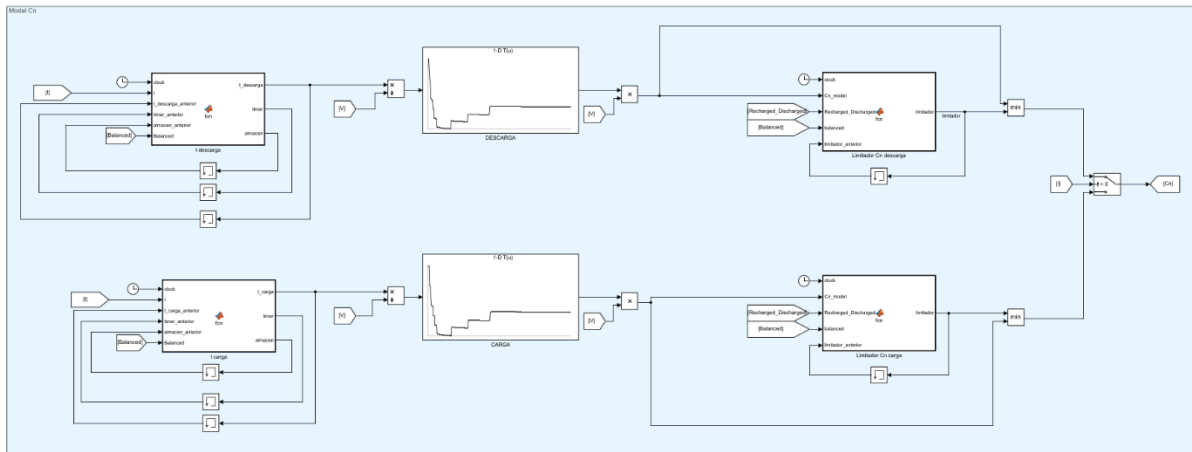


Figura 2.5.1. Diagrama general del modelo de la capacidad en Matlab-Simulink.

El modelo de degradación de la capacidad de la batería está basado en los datos simulados de un modelo 3D que incluye todas las formas de crossover de vanadio a través de la membrana (difusión, migración y convección), el cual ha sido proporcionado por el LIFTEC [2].

La batería se degrada con diferente rapidez en el proceso de carga y en el proceso de descarga. Esto se debe a las diferencias en los procesos de difusión y migración de los iones vanadio y a que durante la carga la tensión es mucho más alta que durante la descarga, lo cual favorece la migración y puede producir reacciones secundarias como la generación de gases. Por ello el modelo de la capacidad cuenta con dos ramas, una calcula C_n basándose en el tiempo total de carga y la otra se basa en el de descarga.

Existen varias limitaciones claras en el modelo, debidas a que los datos obtenidos en la simulación consisten en ciclos completos de carga y descarga a la misma intensidad, lo cual produce unos sumatorios de tiempo de carga y descarga aproximadamente iguales.

La realidad es que a la batería se le someterá a un tiempo de utilización prolongado sin realizar ningún ciclo completo. Además, la intensidad de la carga puede variar respecto a la intensidad de descarga, lo cual llevará a una gran variación entre el tiempo total de carga y de descarga y consecuentemente a errores en la estimación de C_n , puesto que el modelo supone que la proporción de tiempos de carga y descarga es la misma que la simulada.

Con el objetivo de reducir el error en el modelo, se tomará como C_n el valor menor entre el que se obtiene según los resultados de la simulación, y el valor que poseía C_n la última vez que se realizó un ciclo completo de carga o descarga.

Con esta acción correctora, sin embargo, se supone, que C_n siempre decrece, y se niega el escenario en el cual, tras un prolongado periodo de rodaje, la batería recupere parte de la capacidad perdida.

En las siguientes subsecciones se explica en profundidad el funcionamiento del modelo centrándose en el proceso de carga, ya que el de descarga es completamente análogo a éste.

2.5.1. Tiempo de carga

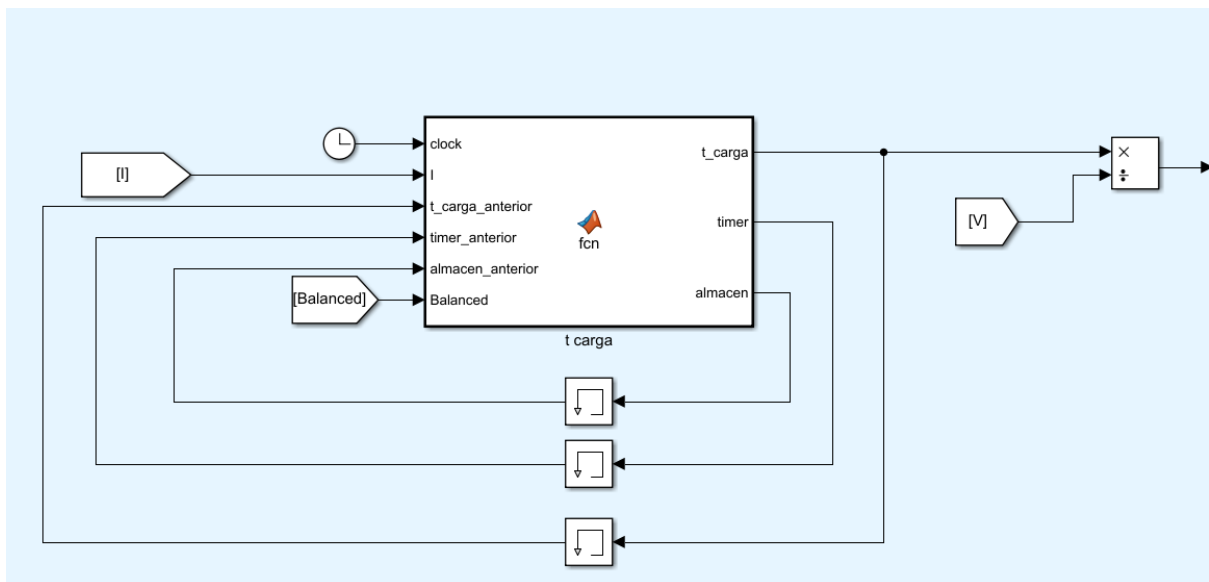


Figura 2.5.1.1. Diagrama del cálculo del tiempo de carga del modelo de la capacidad en Matlab-Simulink.

```
function [t_carga,timer,almacen] = fcn
(clock,I,t_carga_anterior,timer_anterior,almacen_anterior,Balanced)

t_carga=t_carga_anterior
almacen=almacen_anterior
timer=timer_anterior

if I<0
    if timer == 0
        timer = clock
    end
    t_carga=almacen_anterior+clock-timer
else
    timer = 0
    almacen = t_carga
end

if Balanced == 1
    t_carga = 0
end
```

Figura 2.5.1.2. Código del bloque t carga en Matlab-Simulink.

En el escenario en el que la intensidad sea negativa, es decir, cuando la batería se encuentre cargando, se actualiza el tiempo total de carga como el tiempo que contenía esta variable anteriormente más lo cargado durante este ciclo de carga.

En el caso de que la variable “Balanced” sea igual a 1, es decir, se haya realizado una restauración del electrolito, el tiempo de carga se devuelve a 0.

2.5.2. Datos simulados equivalentes

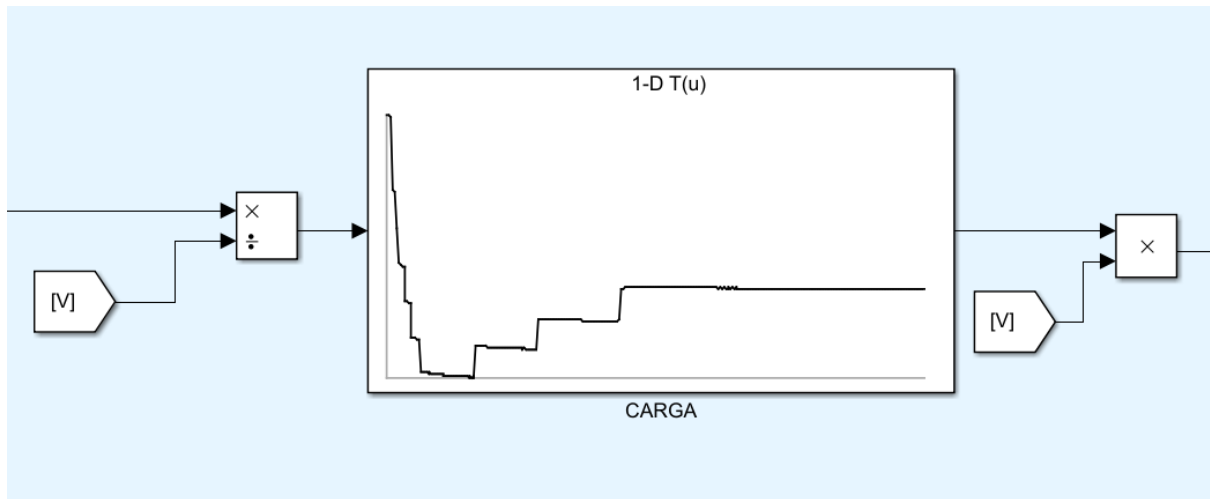


Figura 2.5.2.1. Tabla de datos de la capacidad durante el proceso de carga y adaptación de sus valores del modelo de la capacidad en Matlab-Simulink.

En la *figura 2.5.2.1.* se muestra un bloque 1-D T(u) que contiene los datos recogidos en la simulación de la degradación.

Como la degradación sufrida para diferentes volúmenes de tanque toma la misma forma de onda, con diferentes valores de tiempo y degradación, es posible definir los valores equivalentes de tiempo y degradación para un volumen dado. Por ejemplo, en la siguiente imagen se muestra la evolución de C_n para un tanque de 1 l (en amarillo) y para uno de 0,5 l (en azul).

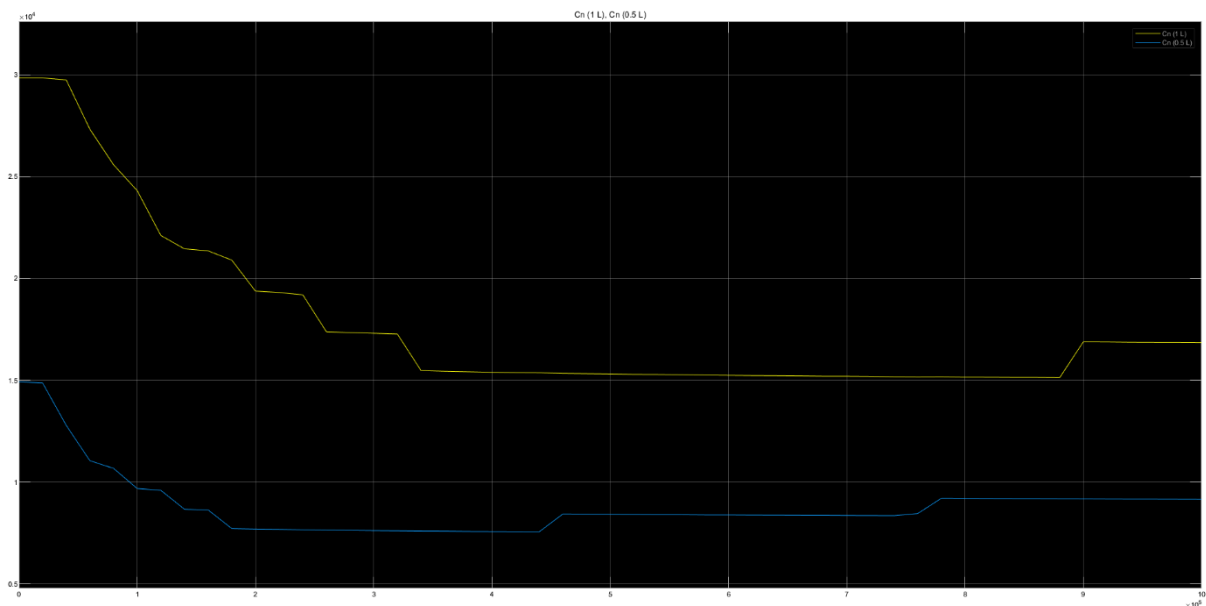


Figura 2.5.2.2. Evolución de C_n en función del tiempo para un tanque de 1 l y 0,5 l.

En los datos de la simulación se considera un volumen de tanque de 1 l. Entendiendo, que para un tiempo simulado t_s , la capacidad simulada es $C_{n,s}$, el tiempo equivalente t_{eq} y la capacidad equivalente $C_{n,eq}$, para un volumen V diferente a 1 l quedarán como:

$$t_{eq} = t_s \frac{V}{1l} \quad (2.5.2.1.)$$

$$C_{n,eq} = C_{n,s} \frac{V}{1l} \quad (2.5.2.2.)$$

De esta manera, a la salida de este bloque se obtiene el valor C_n simulado para el volumen particular con el que se esté trabajando.

2.5.3. Limitador de degradación

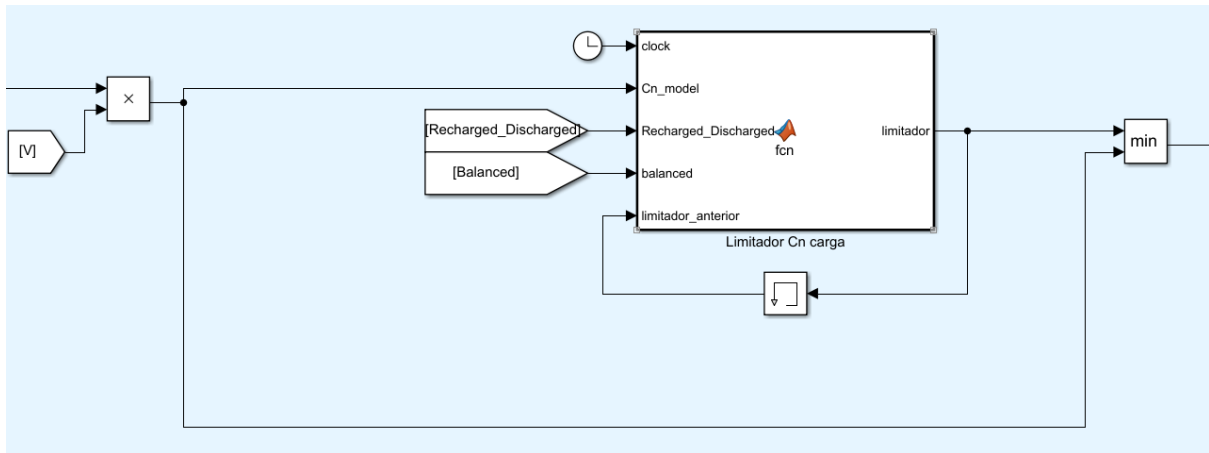


Figura 2.5.3.1. Limitador de C_n en carga del modelo de la capacidad en Matlab-Simulink.

```
function limitador = fcn (clock,Cn_model,Recharged_Discharged, balanced,
limitador_anterior)

if Recharged_Discharged == 1 && Cn_model < limitador_anterior
    limitador = Cn_model
else
    limitador = limitador_anterior
end
```

Figura 2.5.3.2. Código del bloque limitador C_n carga en Matlab-Simulink.

La función de este bloque es la de limitar el valor de C_n . Como se ha mencionado anteriormente el modelo de degradación puede ser impreciso, especialmente conforme pase el tiempo de uso desde el último balanceo. Es por ello por lo que cuando “*Recharged_Discharged*” detecta la batería como completamente cargada se actualiza la variable “*limitador*”, haciéndose igual al valor instantáneo simulado de C_n , si es que esta variable ya no era de por sí menor.

Más adelante se comparan los valores de C_n simulado y “*limitador*”, seleccionándose el menor de estos.

2.5.4. Selector de carga o descarga

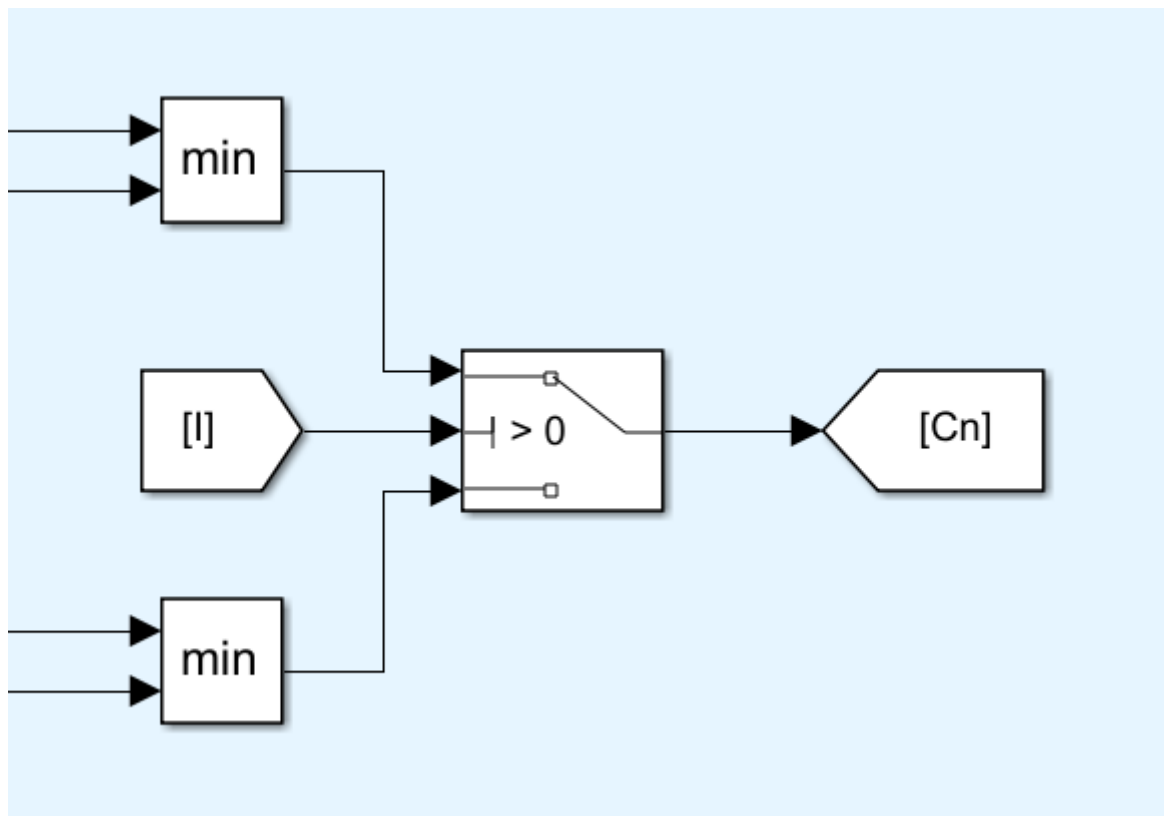


Figura 2.5.4.1. Selector C_n carga o descarga del modelo de la capacidad en Matlab-Simulink.

La etapa final del modelo de la capacidad indica si la baterías se está cargando o descargando, siendo la intensidad de corriente negativa y positiva respectivamente. Se selecciona el valor de C_n con el que trabajará el modelo del SOC, como el correspondiente al valor proporcionado por una rama u otra del modelo de capacidad.

2.6. Control de la capacidad

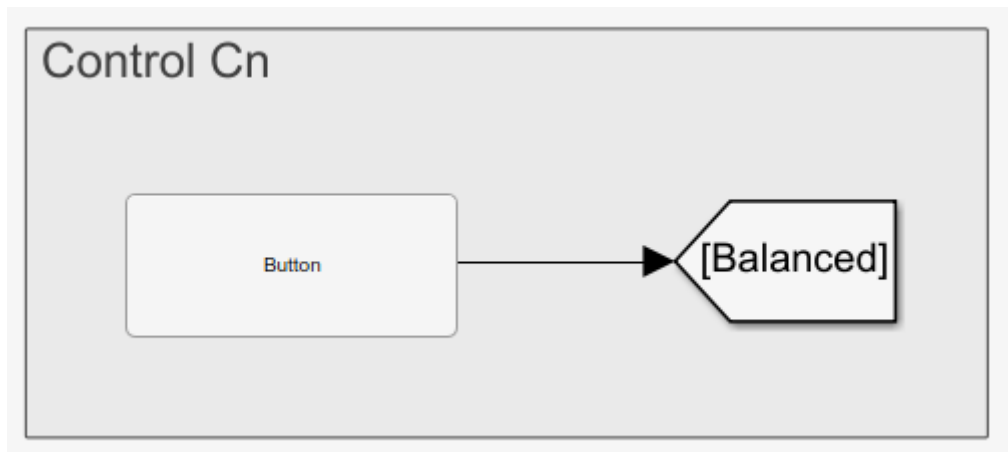


Figura 2.6.1. Diagrama general del control de la capacidad en Matlab-Simulink.

Por medio de un pulsador, el control de la capacidad modifica durante un breve instante el valor de la variable “*Balanced*” de 0 a 1.

El modelo de la capacidad almacena de manera continua el tiempo acumulado en la carga y en la descarga. Al variar el valor de “*Balanced*” a 1 se devuelven estos contadores de tiempo a 0 s.

Este bloque tan solo habrá de usarse en el momento en el que se realice un remezclado del electrolito ya que, de otra manera, al reiniciar los contadores de tiempo, se perdería cualquier referencia al estado de degradación actual.

Capítulo 3. Observador

3.1. Introducción al control de modo deslizante

En cualquier aplicación de un sistema de control siempre existirá una discrepancia entre el sistema real y el modelo matemático desarrollado debido al ruido externo en las mediciones, parámetros de baja importancia no modelados, etc.

El objetivo del control de modo deslizante [32] es hacer converger el error existente entre la planta y el modelo a cero en un tiempo finito.

Para las siguientes secciones se entenderá que los valores **simulados (A)** son aquellos calculados con el modelo, al que solo se le informa de la intensidad de la corriente, mientras que los valores **observados (\hat{A})** son los que se obtienen en función de los valores observados, así como la propia variable observable.

Por ejemplo, tomando el siguiente sistema unidimensional:

$$\dot{x}_1 = x_2 \quad (3.1.1.)$$

$$\dot{x}_2 = x_3 \quad (3.1.2.)$$

$$\dot{x}_3 = u + f(x_1, x_2, t) \quad (3.1.3.)$$

Donde:

x_1 = posición

x_2 = velocidad

x_3 = aceleración

u = acción de control

f = función del ruido

El objetivo es diseñar una función para la acción de control $u(x_1, x_2)$ que lleve a x_1 y x_2 asintóticamente a 0, esto significa, que lleve a la masa sobre la que está actuando a la posición original llegando a tener entonces una velocidad nula.

Consideremos por ahora $f = 0$. Una función válida para u sería:

$$u = -k_1 x_1 - k_2 x_2 \quad (3.1.4.)$$

Con $k_1 > 0$ y $k_2 > 0$ y con unos valores cualesquiera para x_1 y x_2 se obtiene una rápida convergencia en 0.

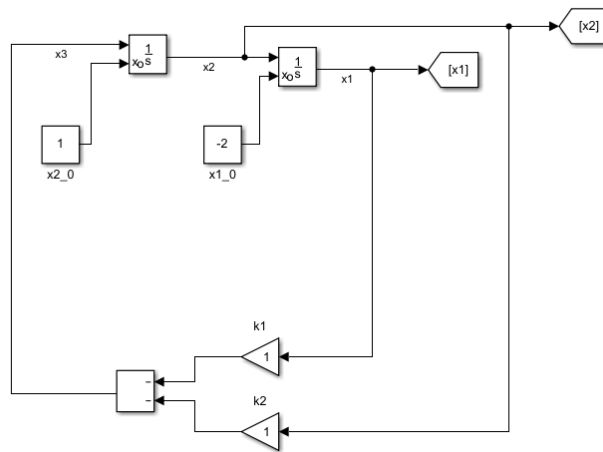


Figura 3.1.1. Diagrama de ejemplo simple de control deslizante sin ruido en Matlab-Simulink.

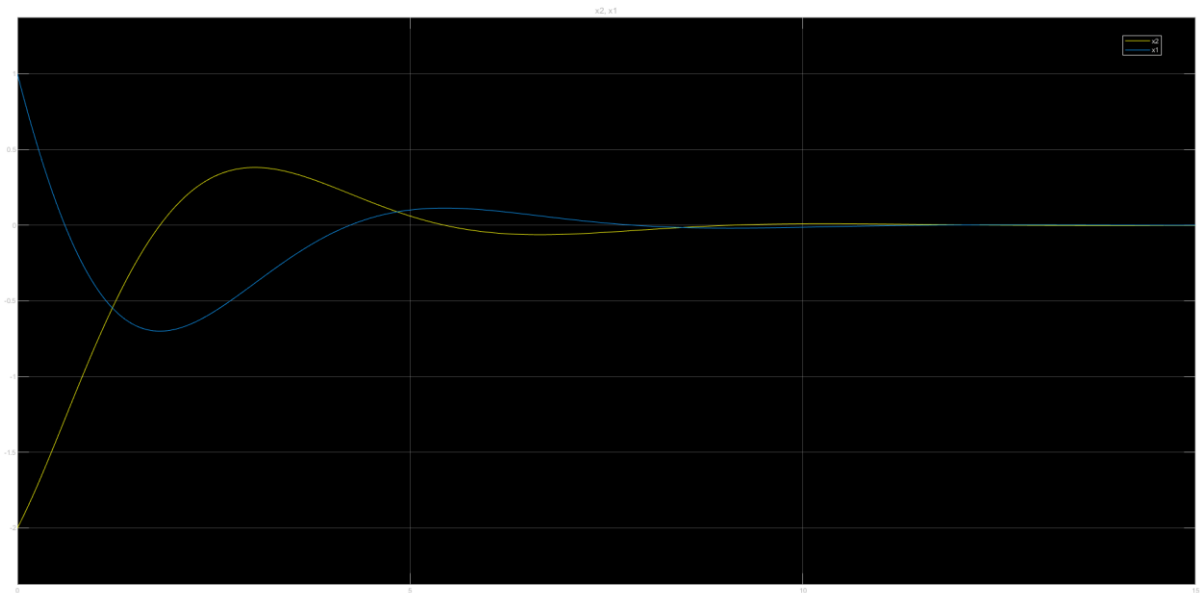


Figura 3.1.2. Evolución de la posición y velocidad para ejemplo simple de control deslizante sin ruido.

Sin embargo, si añadimos ruido, las funciones ya no convergen. Por ejemplo, siendo:

$$f = \sin(2t) \quad (3.1.5.)$$

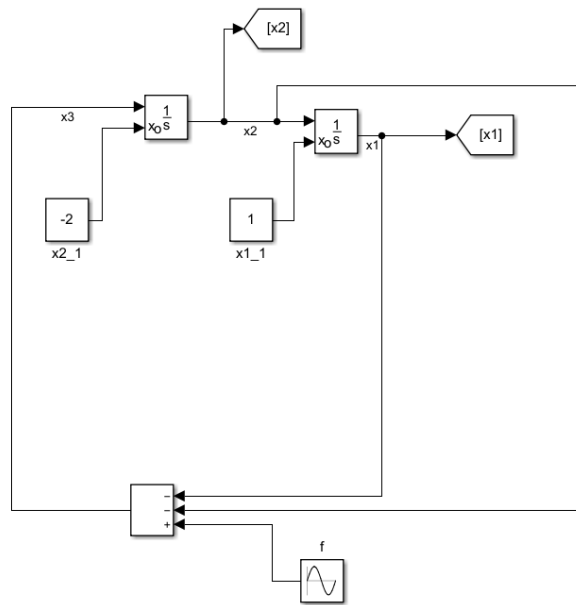


Figura 3.1.3. Diagrama de ejemplo simple de control deslizante con ruido y sin acción correctora en Matlab-Simulink.

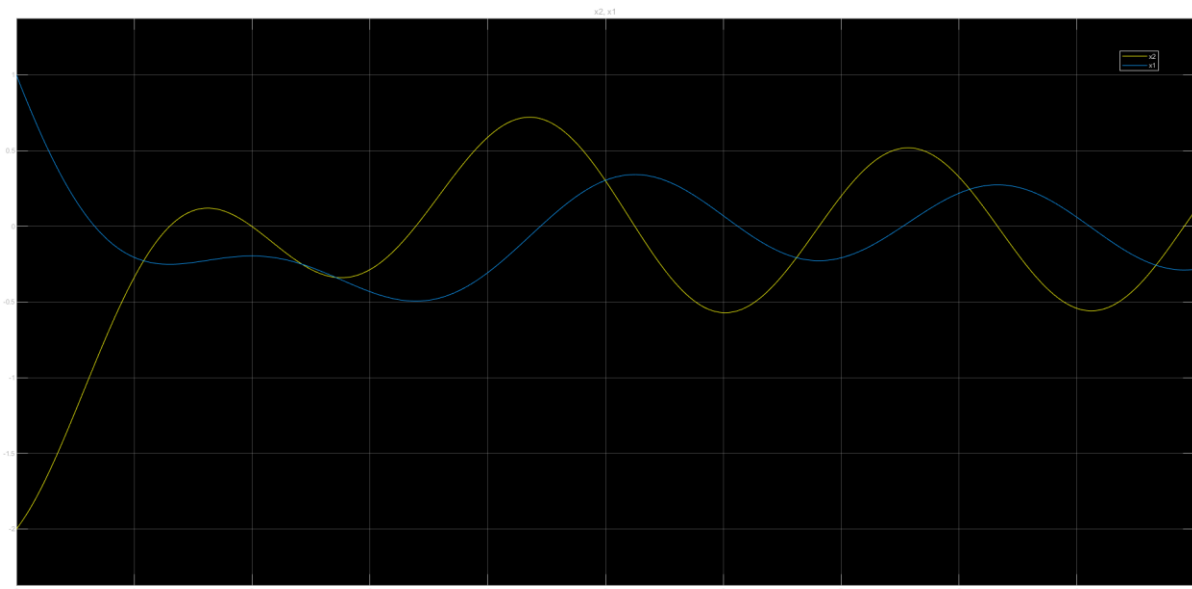


Figura 3.1.4. Evolución de la posición y velocidad para ejemplo simple de control deslizante con ruido y sin acción correctora.

Por lo tanto, es necesario redefinir u .

Introduzcamos una ecuación invariante en el tiempo para compensar este error.

$$0 = cx_1 + \dot{x}_1 \quad (3.1.6.)$$

Con $c > 0$

La solución general de la ecuación será, por lo tanto:

$$\dot{x}_1 = -cx_1(0)e^{-ct} \quad (3.1.7.)$$

Esta ecuación llevará asintóticamente a ambos valores a 0. Pero no incluye forma alguna de compensar f . Para ello introducimos la variable σ .

$$\sigma = cx_1 + \dot{x}_1 \quad (3.1.8.)$$

Para obtener la convergencia en 0 de los valores de x_1 y x_2 habrá que conducir a σ a 0. Esto se consigue aplicando la función de Lyapunov.

$$\dot{\sigma} = cx_2 + f + u \quad (3.1.9.)$$

Reescribimos u como:

$$u = -cx_2 - f + \dot{\sigma} = -cx_2 + v \quad (3.1.10.)$$

Asumiendo que v toma la siguiente forma:

$$v = -L \operatorname{sign}(\sigma) \quad (3.1.11.)$$

Con $L > |f|$

Finalmente se obtiene:

$$u = -cx_2 - L \operatorname{sign}(\sigma) \quad (3.1.12.)$$

Aplicando esta u , se obtienen las siguientes funciones para x_1 y x_2 , que tienden asintóticamente a 0.

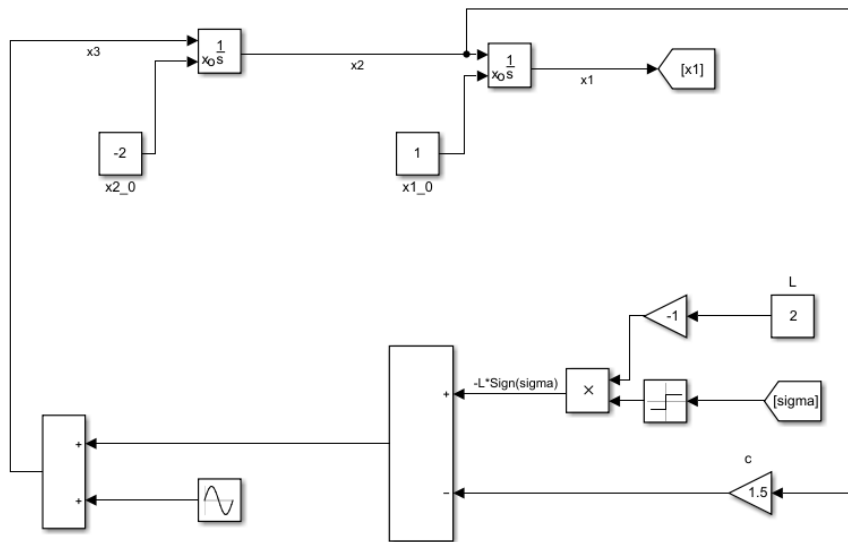


Figura 3.1.5. Diagrama de ejemplo simple de control deslizante con ruido y acción correctora en Matlab-Simulink.

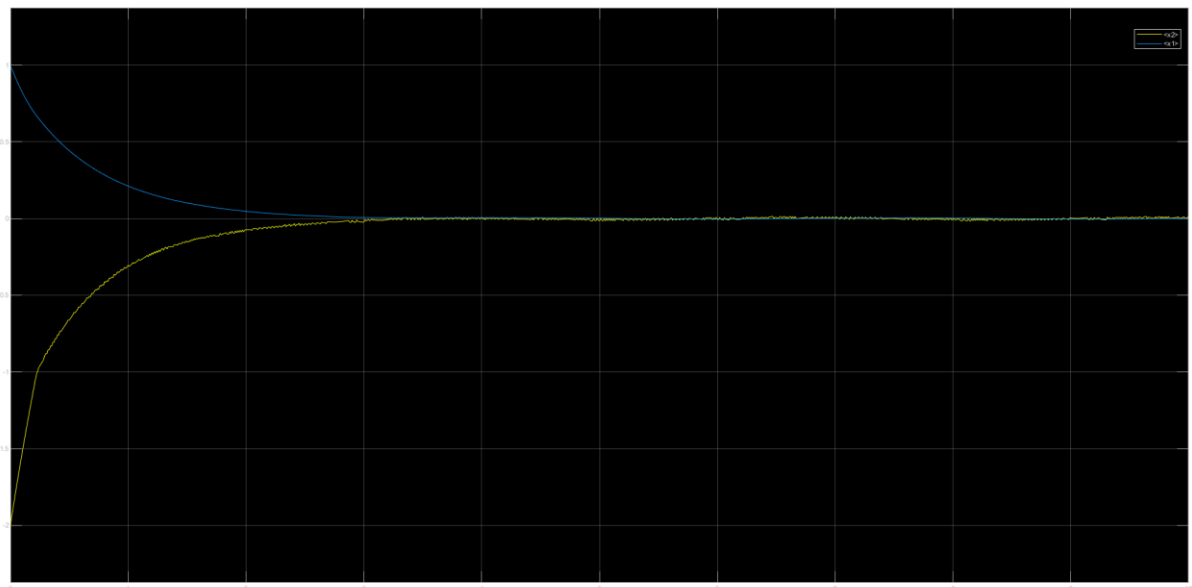


Figura 3.1.6. Evolución de la posición y velocidad para ejemplo simple de control deslizante con ruido y acción correctora.

A continuación, se presenta una tabla que equipara las ecuaciones de este ejemplo con las usadas para la batería con objeto de hacer más comprensible la implementación del método:

Concepto	Ejemplo	Batería de flujo redox
Ecuaciones que definen al sistema:	$\dot{x}_1 = x_2$ $\dot{x}_2 = u + f(x_1, x_2, t)$ <p>1ª y 2ª derivada de la posición.</p>	<p>Ecuaciones que definen el modelo eléctrico de la batería (<i>figura 2.3.2.</i>).</p> <p>Ecuación de Nernst (<i>ec. 2.3.1.1.</i>).</p> <p>Ecuación que define el SOC (<i>ec. 2.2.4.1.</i>).</p>
Variable que se desea llevar a 0 [σ]	$\sigma = cx_1 + \dot{x}_1$ <p>Cuando σ sea igual a 0 la masa se encontrará en la posición original con velocidad nula.</p>	$\sigma = A - \hat{A}$ <p>Cuando σ sea igual a 0 la diferencia entre el valor simulado A y el valor observado \hat{A} será nula, es decir, sin error.</p>
Acción de control [u]	$u = -cx_2 - L\text{sign}(\sigma)$ <p>La acción de control conseguirá una posición y velocidad igual a 0 ($\sigma=0$) variando la aceleración \dot{x}_2.</p>	$u = -cx_2 - L\text{sign}(\sigma)$ <p>La acción de control conseguirá un valor de error igual a 0 ($\sigma=0$) variando el valor observado que se calcule.</p>
Variable observable [x_1]	$x_1 = \text{posicion}$ <p>La posición es conocida.</p>	$x_1 = V_t$ <p>El voltaje en los terminales es conocido, es decir, es medible.</p>
Variable sobre la que se ejerce el control [x_2]	$\dot{x}_1 = \text{velocidad}(x_1)$	$x_1 = y(V_t)$ <p>Las variables que directa o indirectamente dependen de V_t. En este caso E y SOC.</p>

Tabla 3.1.1. Comparativa ejemplo-batería redox respecto al observador.

3.2. Implementación del observador

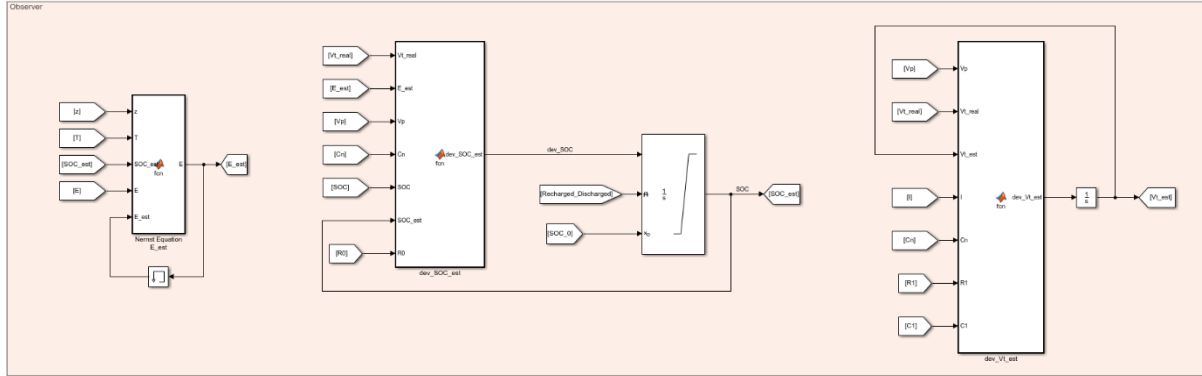


Figura 3.2.1. Diagrama general del observador en Matlab-Simulink.

Las siguientes subsecciones se centran en desarrollar el observador de V_t , así como a recalculas las variables que dependen de ésta.

Notar que C_n , y V_p (esta se calcula por medio de su derivada) no dependen de V_t , así que no se desarrolla su observador. En su lugar, se implementa directamente el valor simulado, ya que de desarrollarse el valor observado sería siempre igual al valor simulado al que se le sumaría cierto efecto de *chattering*, más grande o pequeño en función de la magnitud de L . Es decir, sus ecuaciones tendrían la forma:

$$\hat{V}_p = V_p - L \operatorname{sign}(V_p - \hat{V}_p) \quad (3.2.1.)$$

$$\hat{V}_p = V_p - L \operatorname{sign}(V_p - \hat{V}_p) \quad (3.2.2.)$$

$$\hat{C}_n = C_n - L \operatorname{sign}(C_n - \hat{C}_n) \quad (3.2.3.)$$

Por lo que, para evitar el *chattering* se dejan como:

$$\hat{V}_p = V_p \quad (3.2.4.)$$

$$\hat{C}_n = C_n \quad (3.2.5.)$$

El término *chattering* describe el fenómeno de oscilaciones de amplitud finita que aparecen en muchas implementaciones de modo deslizante. Estas oscilaciones son causadas por la conmutación a altas frecuencias de un controlador de modo deslizante que excita dinámicas no modeladas [33].

3.2.1. Voltaje en los terminales (V_t)

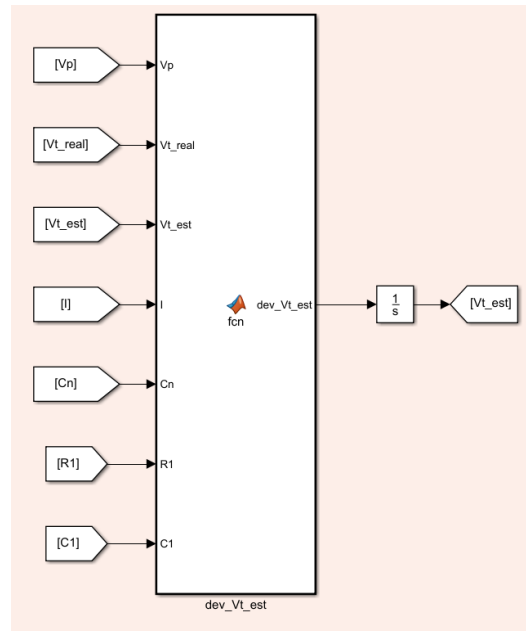


Figura 3.2.1.1. Diagrama de la derivada de V_t del observador en Matlab-Simulink.

```
function dev_Vt_est = fcn(Vp, Vt_real, Vt_est, I, Cn, R1, C1)

L0 = 10;

dev_Vt_est = (I/Cn) + (I/C1) - (Vp/(R1*C1)) + L0*sign(Vt_real-Vt_est);
```

Figura 3.2.1.2. Código del bloque dev_Vt_est en Matlab-Simulink.

Aquí, V_t es la variable observable. Este bloque calcula la derivada de V_t a la vez que compara el valor que se obtiene para el V_t observado y el V_t real hasta que consigue que se hagan iguales. Por su puesto, el valor real de V_t siempre tendrá cierto efecto de ruido al que el valor observado habrá de adaptarse de manera continua.

La derivada del voltaje en los terminales para el observador deslizante es dada por:

$$\frac{dV_t}{dt} = \frac{I}{C_n} + \frac{I}{C_1} - \frac{V_p}{R_1 C_1} + L_0 \text{Sign}(V_t - \hat{V}_t) \quad (3.2.1.1.)$$

Consiguiendo la convergencia de la función de error con un L_0 tal que:

$$L_0 > \left| \frac{I - \hat{I}}{C_n} + \frac{I - \hat{I}}{C_1} - \frac{V_p - \hat{V}_p}{R_1 C_1} + f \right|$$

Y ya que:

$$I = \hat{I} \quad (3.2.1.2.)$$

$$V_p = \hat{V}_p \quad (3.2.1.3.)$$

L_0 queda como:

$$L_0 > |f| \quad (3.2.1.4.)$$

Se entiende entonces que L_0 debería representar la máxima diferencia que podría llegar a haber entre $\frac{dV_t}{dt}$ y $\frac{d\hat{V}_t}{dt}$, lo cual operado con un sistema en continuo debería de ser tan solo el efecto pequeño del ruido externo. Por lo tanto, una L_0 pequeña debería cumplir la expresión. Sin embargo, como el control se implementa por pasos a través de Matlab-Simulink sucede que, al cambiarse el estado de la batería entre carga, descarga o reposo, el pico instantáneo en el valor de V_t hace que durante un instante se produzca una gran variación entre $\frac{dV_t}{dt}$ y $\frac{d\hat{V}_t}{dt}$ hasta que el siguiente paso recalcula los valores. Es por esto, que se implementa un valor elevado de L_0 de 10, pues este valor cubre la máxima diferencia instantánea posible entre el valor real y el observado de la derivada de V_t , como se aprecia en la siguiente figura.

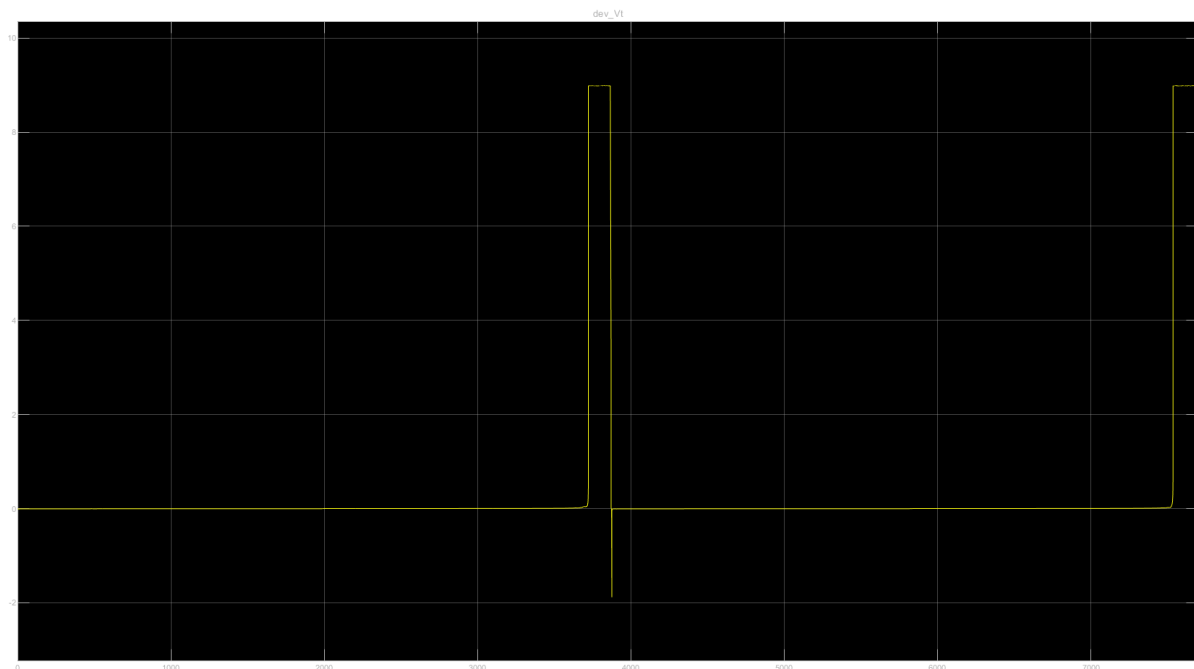


Figura 3.2.1.3. Evolución de dV_t/dt .

3.2.2. Fuerza electromotriz ($E(\hat{SOC})$)

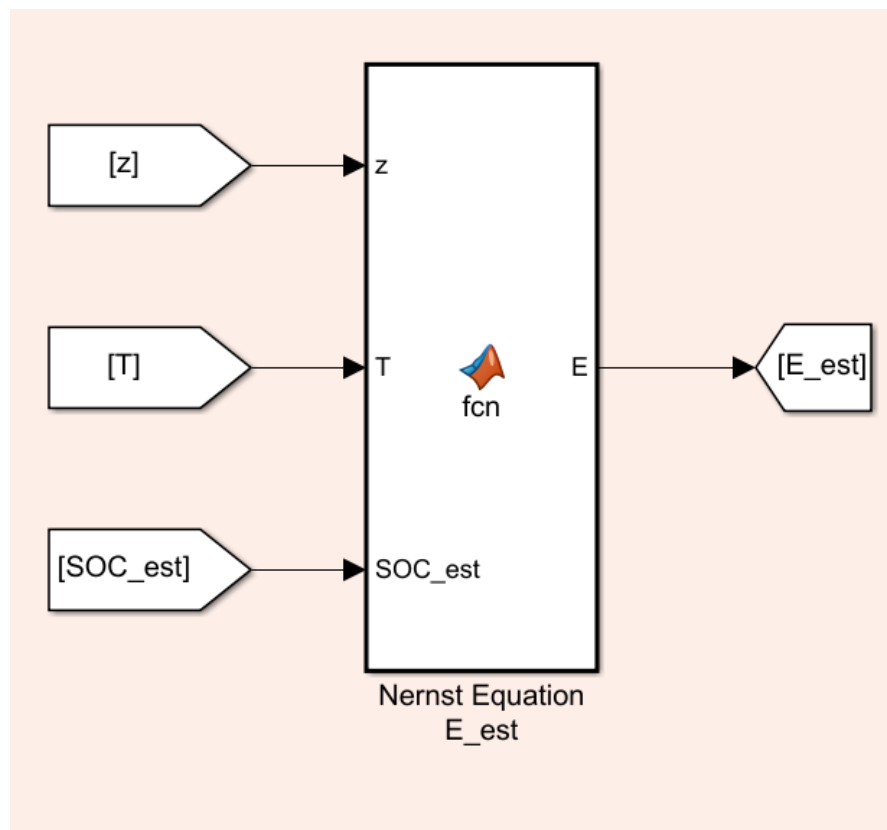


Figura 3.2.2.1. Diagrama de la fuerza electromotriz del observador en Matlab-Simulink.

```
function E = fcn(z,T,SOC_est)
R = 8.314472;
F = 96485.3365;
Eo = 1.4

E = Eo+(2*R*T/(z*F))*log(SOC_est/(1-SOC_est))
```

Figura 3.2.2.2. Código del bloque Nernst Equation E_{est} en Matlab-Simulink.

La fuerza electromotriz para el observador deslizante está dada por:

$$E(\hat{SOC}) = E^{\circ} + \frac{2RT}{zF} \ln \left(\frac{\hat{SOC}}{1-\hat{SOC}} \right) \quad (3.2.2.1.)$$

Se trata de la misma ecuación usada para la fuerza electromotriz en el modelo, pero sustituyendo el valor simulado del SOC por su valor observado, \hat{SOC} .

3.2.3. Observador del estado de carga (\hat{SOC})

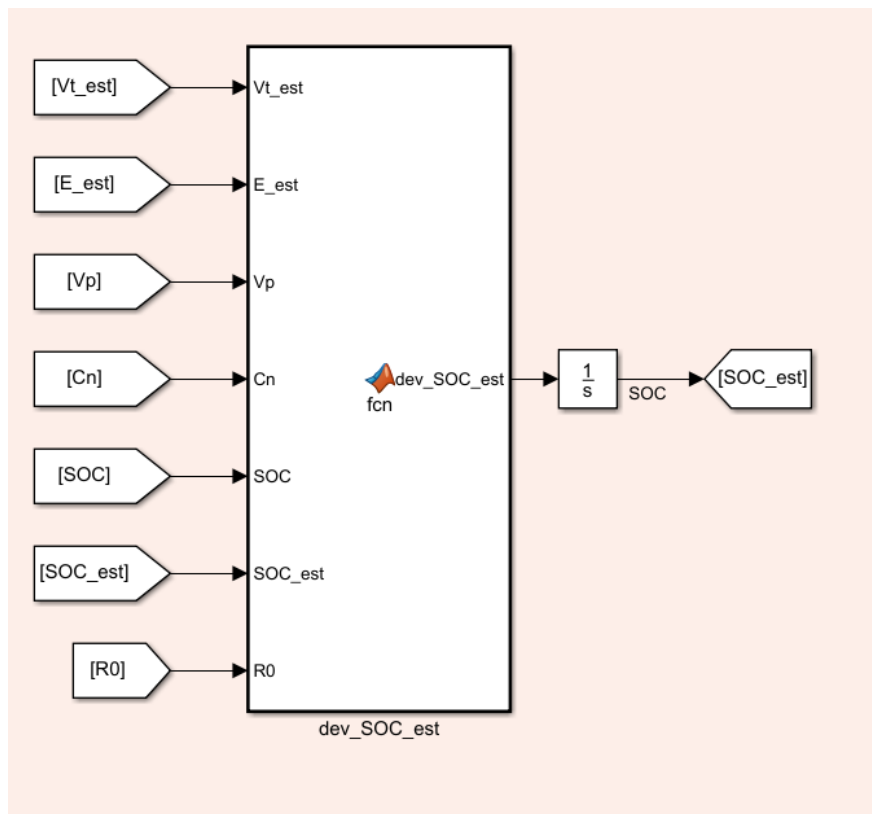


Figura 3.2.3.1. Diagrama de la derivada del estado de carga del observador en Matlab-Simulink.

```
function dev_SOC_est = fcn(Vt_est,E_est,Vp,Cn,SOC,SOC_est,R0)

L3 = 1;

dev_SOC_est = Vt_est/(R0*Cn)-E_est/(R0*Cn)+Vp/(R0*Cn)+L3*sign(SOC-SOC_est);
```

Figura 3.2.3.2. Código del bloque dev_SOC_est en Matlab-Simulink.

El estado de carga para el observador deslizante viene dado por:

$$\dot{\hat{SOC}} = \frac{\hat{V}_t}{R_0 C_n} - \frac{\hat{E}}{R_0 C_n} + \frac{V_p}{R_0 C_n} \quad (3.2.3.1.)$$

Se trata de la misma ecuación usada para el SOC en el modelo, pero sustituyendo los valores simulados de V_t y E por sus valores observados.

Capítulo 4. Ensayos

4.1. Ensayo de pulsos

Para la obtención del modelo es necesario conocer los valores de unos parámetros eléctricos inherentes a la batería en particular con la que se trabaja. Mediante estos parámetros se diseña un circuito eléctrico equivalente como el mostrado en la *figura 2.3.2*.

Estos valores son R_0 , R_1 y C_1 . Se definen como sigue:

$$R_0 = \frac{V_2 - V_1}{I} \quad (4.1.1.)$$

$$R_1 = \frac{V_3 - V_2}{I} \quad (4.1.2.)$$

$$C_1 = \frac{3T}{R_1} \quad (4.1.3.)$$

donde V_1 , V_2 , V_3 , T e I son los valores definidos para el ensayo de pulsos que se realiza, en el cual a la batería en un estado de relajación con un voltaje V_1 se le aplica un escalón de corriente I , produciendo un voltaje instantáneo V_2 . Unos segundos después el voltaje se habrá visto variado en V_p , habiendo alcanzado el valor de V_3 .

$3T$ es definido como el tiempo que transcurre entre el instante de tiempo en el que se aplica el escalón de corriente y el momento en el que el voltaje haya variado en el 95% del valor de V_p .

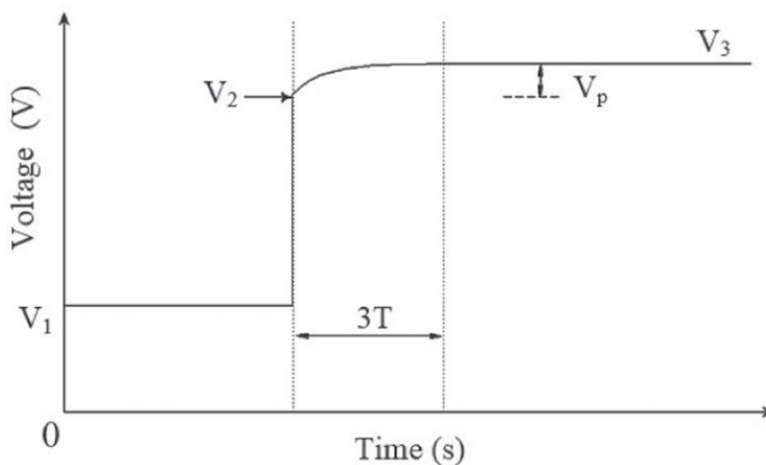


Figura 4.1.1. Efecto de la aplicación de un escalón de corriente sobre V_t [1].

El ensayo se realiza en las instalaciones de LIFTEC con unos valores de:

$I = 0,9 \text{ A}$

$T_{\text{amb}} = 23,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Caudal = 60 ml/min

Previo a la realización del ensayo se devuelve el balance a los electrolitos de la batería y se realiza un ciclo de carga y descarga completo, midiendo el tiempo de carga y descarga de la batería, con objeto de proporcionar una estimación del SOC. Supondremos que el SOC es lineal para el ciclo de carga ensayado. Es decir, para este ensayo tenemos en cuenta un SOC tal que:

$$SOC = \frac{t}{t_c} \quad (4.1.4.)$$

siendo t , el tiempo de carga acumulado de la batería y t_c el tiempo total de carga necesario para tener un SOC del 100%. No se considera perdida alguna de la capacidad entre el ciclo de preparación y el del ensayo ni entre los procesos que se dan en el mismo ensayo. Esta suposición conducirá a cierto error inevitable.

Asimismo, con este ciclo previo el sistema se pone en marcha, eliminando cualquier variable que pudiese afectar a la batería por venir de un estado de reposo. Por ejemplo, en este ensayo se detectó una burbuja en el interior del circuito que hubiese inducido a error en las mediciones tomadas.

Para alimentar la celda ésta se conecta a un potencióstato-galvanostato marca Autolab que actuará tanto de fuente como de multímetro, enviando los datos tomados directamente al PC por medio de su software propio, NOVA, para su posterior análisis.

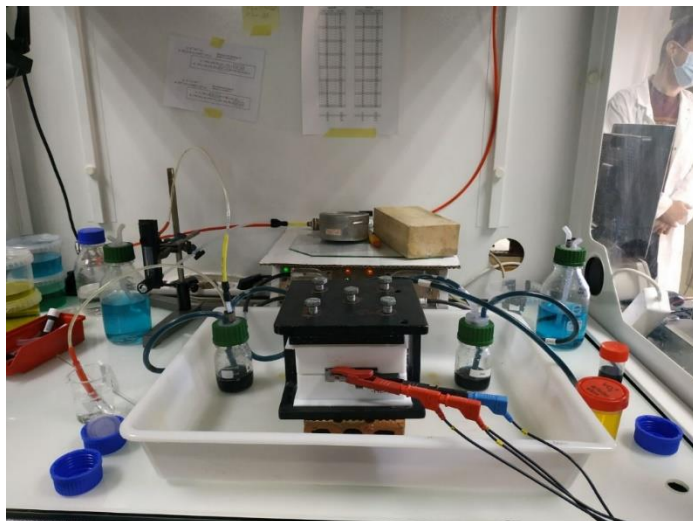


Figura 4.1.2. Montaje para ensayo de pulsos.



Figura 4.1.3. Potenciostato-galvanostato alimentando a la celda.

Las etapas del ensayo se describen a continuación:

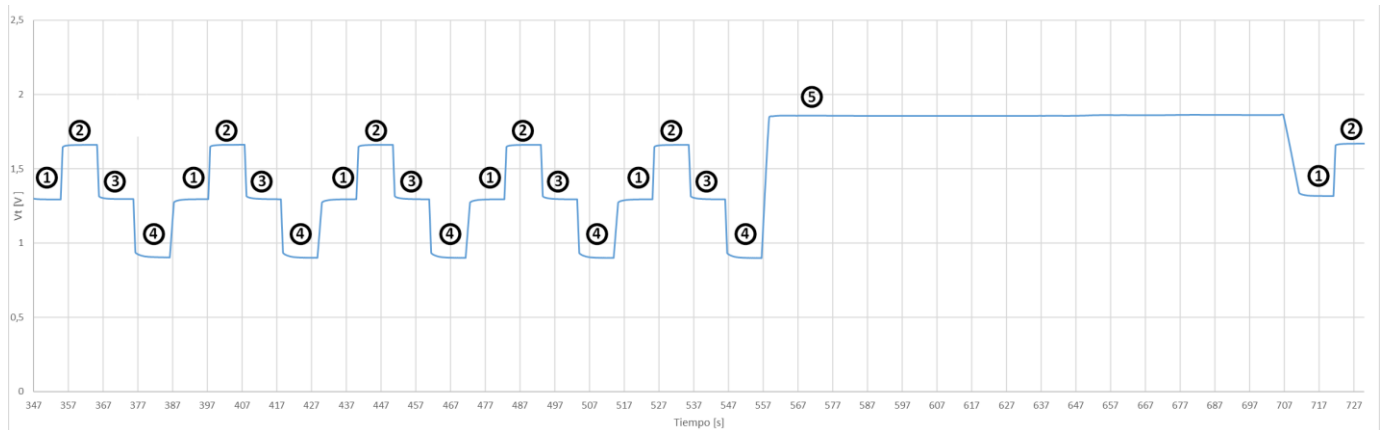


Figura 4.1.4. Etapas del ensayo de pulsos.

- 1) Reposo (10 s): la batería se deja a circuito abierto para que se estabilice.
- 2) Impulso (10 s): se introduce un escalón de aproximadamente 0,9 A, obteniendo una forma de onda como la descrita en la *figura 4.1.1*.
- 3) Reposo (10 s): la batería se deja en circuito abierto para devolverla al estado de relajación.
- 4) Recuperación (10 s): se recarga la batería con un escalón de 0,9 A (de signo contrario al de la etapa 2), esto es con el objetivo de restaurar el SOC al valor original al que se encontraba en la etapa 1.

Las 4 etapas se repiten 5 veces, para obtener una muestra de valores suficientemente grandes.

5) Carga (149 s): la batería se carga un 10%.

Tras la etapa 5) se vuelve a la etapa 1) y el ciclo continúa hasta que la batería esté completamente cargada.

Los resultados obtenidos del ensayo son:

t [s]	I [A]	Vp [V]	MUESTRA	SOC %	V1	V2	V3	Vp	3T	R0	R1	C1
26,22467	0,89874	1,51886	1	0,00	1,21	1,47	1,52	0,0470	11,20	0,29	0,05	214,18
75,94955	0,89905	1,51855	2	0,00	1,22	1,47	1,52	0,0497	9,30	0,28	0,06	168,08
138,46141	0,89874	1,52008	3	0,00	1,22	1,48	1,52	0,0452	9,60	0,29	0,05	191,03
200,62672	0,89874	1,52039	4	0,00	1,22	1,48	1,52	0,0443	7,80	0,29	0,05	158,42
263,93392	0,89874	1,52100	5	0,00	1,22	1,48	1,52	0,0458	8,50	0,29	0,05	166,88
523,79332	0,89905	1,53320	1	10,00	1,28	1,51	1,53	0,0293	7,60	0,25	0,03	233,22
585,75873	0,89905	1,53137	2	10,00	1,28	1,50	1,53	0,0287	6,80	0,25	0,03	213,11
648,07000	0,89874	1,53107	3	10,00	1,28	1,50	1,53	0,0287	6,20	0,25	0,03	194,24
710,64062	0,89935	1,53076	4	10,00	1,28	1,50	1,53	0,0287	6,00	0,25	0,03	188,11
773,03706	0,89874	1,53046	5	10,00	1,28	1,50	1,53	0,0287	5,50	0,25	0,03	172,31
1038,67800	0,89905	1,53839	1	20,00	1,31	1,52	1,54	0,0226	8,80	0,23	0,03	350,34
1098,85762	0,89905	1,53748	2	20,00	1,31	1,52	1,54	0,0214	5,60	0,23	0,02	235,68
1161,83073	0,89905	1,53748	3	20,00	1,31	1,52	1,54	0,0217	5,30	0,23	0,02	219,91
1225,98795	0,89905	1,53778	4	20,00	1,31	1,52	1,54	0,0217	6,10	0,23	0,02	253,11
1289,39467	0,89874	1,53778	5	20,00	1,31	1,52	1,54	0,0217	6,00	0,23	0,02	248,87
1554,41194	0,89874	1,54846	1	30,00	1,33	1,53	1,55	0,0186	6,70	0,22	0,02	323,47
1616,67962	0,89844	1,54846	2	30,00	1,33	1,53	1,55	0,0174	5,20	0,22	0,02	268,58
1680,59137	0,89874	1,54846	3	30,00	1,33	1,53	1,55	0,0177	5,30	0,22	0,02	269,11
1744,61842	0,89935	1,54846	4	30,00	1,33	1,53	1,55	0,0177	5,60	0,22	0,02	284,54
1809,70739	0,89905	1,54877	5	30,00	1,33	1,53	1,55	0,0180	6,90	0,22	0,02	344,53
2090,15962	0,89874	1,56128	1	40,00	1,35	1,55	1,56	0,0165	9,80	0,21	0,02	534,46
2151,81654	0,89874	1,56097	2	40,00	1,35	1,55	1,56	0,0146	3,50	0,21	0,02	214,74
2221,12103	0,89874	1,56067	3	40,00	1,35	1,55	1,56	0,0150	4,90	0,21	0,02	294,50
2285,59764	0,89844	1,56036	4	40,00	1,35	1,55	1,56	0,0150	5,10	0,21	0,02	306,42
2349,82606	0,89844	1,56006	5	40,00	1,35	1,55	1,56	0,0153	4,90	0,21	0,02	288,51
2626,19339	0,89874	1,57471	1	50,00	1,37	1,56	1,58	0,0159	12,70	0,21	0,02	719,26
2682,19336	0,89935	1,57471	2	50,00	1,37	1,56	1,58	0,0137	4,00	0,21	0,02	261,96
2746,95414	0,89905	1,57440	3	50,00	1,37	1,56	1,58	0,0137	4,10	0,21	0,02	268,41
2812,07581	0,89905	1,57440	4	50,00	1,37	1,56	1,58	0,0140	4,50	0,21	0,02	288,20
2877,84035	0,89874	1,57776	5	50,00	1,37	1,56	1,58	0,0143	5,50	0,21	0,02	344,63
3156,78626	0,89905	1,59607	1	60,00	1,39	1,58	1,60	0,0165	13,70	0,21	0,02	747,41
3213,13475	0,89905	1,59637	2	60,00	1,39	1,58	1,60	0,0146	4,70	0,21	0,02	288,46
3280,37656	0,89905	1,59637	3	60,00	1,39	1,58	1,60	0,0153	6,50	0,21	0,02	382,98
3345,60765	0,89874	1,59576	4	60,00	1,39	1,58	1,60	0,0153	6,30	0,21	0,02	371,07
3410,85027	0,89905	1,59546	5	60,00	1,39	1,58	1,60	0,0153	6,20	0,21	0,02	365,30
3688,75310	0,89874	1,61804	1	70,00	1,41	1,60	1,62	0,0186	11,50	0,21	0,02	555,20
3746,90821	0,89905	1,61865	2	70,00	1,41	1,60	1,62	0,0159	4,30	0,21	0,02	243,61
3814,70552	0,89905	1,61865	3	70,00	1,41	1,60	1,62	0,0168	6,70	0,21	0,02	358,88
3881,07798	0,89874	1,61804	4	70,00	1,41	1,60	1,62	0,0168	7,10	0,21	0,02	380,17
3947,05695	0,89874	1,61743	5	70,00	1,41	1,60	1,62	0,0171	7,30	0,21	0,02	383,90
4229,08676	0,89905	1,65009	1	80,00	1,43	1,63	1,65	0,0247	14,60	0,21	0,03	531,01
4285,66558	0,89905	1,65222	2	80,00	1,44	1,63	1,65	0,0208	4,90	0,22	0,02	212,29
4353,06988	0,89874	1,65192	3	80,00	1,44	1,63	1,65	0,0217	6,10	0,22	0,02	253,02
4419,35615	0,89874	1,65131	4	80,00	1,43	1,63	1,65	0,0217	6,10	0,22	0,02	253,02
4485,31303	0,89874	1,65039	5	80,00	1,43	1,63	1,65	0,0214	5,70	0,22	0,02	239,81
4771,35939	0,89905	1,70410	1	90,00	1,46	1,67	1,71	0,0388	15,20	0,23	0,04	352,59
4827,81371	0,89935	1,70776	2	90,00	1,47	1,68	1,71	0,0336	4,80	0,23	0,04	128,60
4893,98362	0,89874	1,70593	3	90,00	1,47	1,67	1,71	0,0327	4,10	0,23	0,04	112,85
4963,76011	0,89935	1,70532	4	90,00	1,47	1,67	1,71	0,0351	7,00	0,23	0,04	179,38
5029,74685	0,89966	1,70349	5	90,00	1,46	1,67	1,71	0,0342	6,40	0,23	0,04	168,46

Tabla 4.1.1. Parámetros identificados en ensayo de pulsos durante la carga.

El ensayo en carga no se realiza con un SOC = 100%, ya que introducir corriente cuando la batería está completamente cargada no produciría la forma de onda esperada.

De manera análoga se repite el ensayo, pero esta vez se realiza en descarga, partiendo de un estado de carga del 100% se realizan las etapas 1) a 4), y la etapa 5) en lugar de cargar, descarga la batería un 10%.

De la misma manera que para la carga al SOC = 100%, no tiene sentido ensayar para un SOC = 0% en descarga.

Los resultados obtenidos son:

t [s]	I [A]	Vp [V]	MUESTRA	SOC %	V1	V2	V3	Vp	3T	R0	R1	C1
48,98123	-0,89935	1,26312	1	100,00	1,53	1,29	1,26	-0,0281	11,00	0,26	0,03	352,36
112,04733	-0,89874	1,25977	2	100,00	1,52	1,29	1,26	-0,0296	10,50	0,26	0,03	318,79
174,08428	-0,89935	1,25916	3	100,00	1,52	1,29	1,26	-0,0305	10,20	0,26	0,03	300,59
237,50277	-0,89905	1,25854	4	100,00	1,52	1,29	1,26	-0,0305	11,20	0,26	0,03	329,95
300,59411	-0,89905	1,25824	5	100,00	1,52	1,29	1,26	-0,0308	11,10	0,26	0,03	323,77
562,80008	-0,89874	1,23566	1	90,00	1,47	1,26	1,23	-0,0241	14,40	0,23	0,03	536,81
622,32268	-0,89905	1,23474	2	90,00	1,46	1,26	1,23	-0,0235	11,00	0,23	0,03	420,86
685,51010	-0,89874	1,23444	3	90,00	1,46	1,26	1,23	-0,0241	11,40	0,23	0,03	424,97
747,74437	-0,89935	1,23444	4	90,00	1,46	1,26	1,23	-0,0244	10,60	0,23	0,03	390,48
811,22143	-0,89905	1,23413	5	90,00	1,46	1,26	1,23	-0,0244	11,10	0,23	0,03	408,76
1073,53116	-0,89935	1,21246	1	80,00	1,43	1,23	1,21	-0,0223	13,70	0,22	0,02	553,07
1134,50580	-0,89935	1,21185	2	80,00	1,43	1,23	1,21	-0,0223	11,40	0,22	0,02	460,22
1198,63126	-0,89905	1,21185	3	80,00	1,43	1,23	1,21	-0,0226	12,10	0,22	0,03	481,71
1261,46755	-0,89905	1,21216	4	80,00	1,43	1,23	1,21	-0,0223	11,30	0,22	0,02	456,02
1326,68007	-0,89874	1,21185	5	80,00	1,43	1,23	1,21	-0,0229	12,70	0,22	0,03	498,69
1588,24242	-0,89905	1,19019	1	70,00	1,41	1,21	1,19	-0,0220	12,50	0,22	0,02	511,46
1650,03309	-0,89935	1,18958	2	70,00	1,41	1,21	1,19	-0,0223	10,40	0,22	0,02	419,85
1715,25810	-0,89905	1,18927	3	70,00	1,41	1,21	1,19	-0,0229	11,60	0,22	0,03	455,65
1779,30367	-0,89935	1,18927	4	70,00	1,41	1,21	1,19	-0,0229	11,90	0,22	0,03	467,59
1843,55676	-0,89905	1,18896	5	70,00	1,41	1,21	1,19	-0,0232	12,30	0,22	0,03	476,79
2108,82563	-0,89905	1,16486	1	60,00	1,39	1,19	1,16	-0,0238	13,90	0,22	0,03	524,99
2170,94331	-0,89905	1,16425	2	60,00	1,39	1,19	1,16	-0,0241	11,90	0,22	0,03	443,76
2234,96437	-0,89874	1,16425	3	60,00	1,39	1,19	1,16	-0,0247	11,50	0,22	0,03	418,12
2299,95224	-0,89935	1,16394	4	60,00	1,39	1,19	1,16	-0,0250	12,10	0,22	0,03	434,86
2363,68111	-0,89935	1,16394	5	60,00	1,39	1,19	1,16	-0,0247	11,40	0,22	0,03	414,76
2631,82357	-0,89874	1,13617	1	50,00	1,37	1,16	1,13	-0,0272	13,50	0,23	0,03	446,71
2694,25287	-0,89905	1,13556	2	50,00	1,37	1,16	1,13	-0,0275	10,90	0,23	0,03	356,79
2759,65858	-0,89935	1,13556	3	50,00	1,37	1,16	1,13	-0,0278	11,30	0,23	0,03	365,95
2825,22600	-0,89905	1,13525	4	50,00	1,37	1,16	1,13	-0,0281	11,80	0,23	0,03	377,86
2889,82695	-0,89874	1,13556	5	50,00	1,37	1,16	1,13	-0,0278	11,40	0,23	0,03	368,93
3160,36968	-0,89905	1,10260	1	40,00	1,34	1,13	1,10	-0,0323	13,70	0,23	0,04	380,76
3222,38800	-0,89905	1,10260	2	40,00	1,34	1,13	1,10	-0,0323	10,30	0,23	0,04	286,26
3288,52625	-0,89935	1,10291	3	40,00	1,34	1,13	1,10	-0,0330	10,90	0,23	0,04	297,43
3354,01526	-0,89905	1,10352	4	40,00	1,34	1,13	1,10	-0,0323	10,80	0,23	0,04	300,16
3420,24826	-0,89905	1,10352	5	40,00	1,34	1,13	1,10	-0,0330	11,50	0,23	0,04	313,69
3693,33296	-0,89905	1,05988	1	30,00	1,32	1,10	1,06	-0,0409	13,90	0,25	0,05	305,59
3755,73687	-0,89905	1,05896	2	30,00	1,32	1,10	1,06	-0,0412	10,40	0,25	0,05	226,95
3822,45354	-0,89905	1,05865	3	30,00	1,32	1,10	1,06	-0,0421	10,80	0,25	0,05	230,56
3889,65698	-0,89966	1,05865	4	30,00	1,32	1,10	1,06	-0,0424	11,60	0,25	0,05	246,02
3955,58758	-0,89905	1,05896	5	30,00	1,32	1,10	1,06	-0,0424	11,50	0,25	0,05	243,73
4230,78926	-0,89905	0,99243	1	20,00	1,29	1,05	0,99	-0,0601	14,20	0,27	0,07	212,35
4291,67182	-0,89874	0,99030	2	20,00	1,29	1,05	0,99	-0,0607	8,40	0,27	0,07	124,31
4359,14164	-0,89905	0,99091	3	20,00	1,29	1,05	0,99	-0,0610	9,30	0,27	0,07	136,99
4426,63606	-0,89905	0,99060	4	20,00	1,29	1,05	0,99	-0,0623	10,10	0,27	0,07	145,86
4493,00822	-0,89874	0,99243	5	20,00	1,29	1,05	0,99	-0,0613	9,50	0,27	0,07	139,19
4774,13114	-0,89905	0,82733	1	10,00	1,25	0,96	0,82	-0,1443	16,20	0,31	0,16	100,90
4832,57003	-0,89935	0,80841	2	10,00	1,24	0,95	0,80	-0,1538	7,30	0,32	0,17	42,68
4900,77884	-0,89935	0,80536	3	10,00	1,24	0,96	0,80	-0,1593	8,80	0,32	0,18	49,68
4968,34319	-0,89935	0,80841	4	10,00	1,25	0,96	0,80	-0,1575	9,10	0,32	0,18	51,97
5035,21485	-0,89935	0,81268	5	10,00	1,25	0,96	0,81	-0,1538	8,60	0,32	0,17	50,29

Tabla 4.1.2. Parámetros identificados en ensayo de pulsos durante la descarga.

Se observa que, en la mayoría de los casos, el primer valor muestreado de 3T en cada ciclo dista mucho de las otras 4 muestras. Esto parece ser debido a que el tiempo de reposo de la etapa 1) es demasiado corto como para estabilizarse cuando la batería ha sufrido el proceso de carga o descarga largo. Por lo tanto, se decidió descartar esta primera medida para de obtener un valor más preciso. Debido a esto, para el cálculo de C_1 , que es la única variable en la que influye 3T, tan solo se toman en cuenta las muestras 2 a 5, mientras que para R_0 y R_1 se toman todas.

Con esta salvedad se obtienen los siguientes valores medios para los parámetros característicos.

SOC [%]	PROMEDIO R_0 DESCARGA [Ω]	PROMEDIO R_0 CARGA [Ω]
100	0,26	
90	0,23	0,23
80	0,22	0,22
70	0,22	0,21
60	0,22	0,21
50	0,23	0,21
40	0,23	0,21
30	0,25	0,22
20	0,27	0,23
10	0,32	0,25
0		0,29

Tabla 4.1.3. Promedio de los valores obtenidos para R_0

SOC [%]	PROMEDIO R_1 DESCARGA [Ω]	PROMEDIO R_1 CARGA [Ω]
100	0,03	
90	0,03	0,04
80	0,02	0,02
70	0,03	0,02
60	0,03	0,02
50	0,03	0,02
40	0,04	0,02
30	0,05	0,02
20	0,07	0,02
10	0,17	0,03
0		0,05

Tabla 4.1.4. Promedio de los valores obtenidos para R_1

SOC [%]	PROMEDIO C_1 DESCARGA [F]	PROMEDIO C_1 CARGA [F]
100	318,28	
90	411,27	153,56
80	474,16	248,62
70	454,97	374,32
60	427,88	373,12
50	367,38	300,41
40	299,39	296,48
30	236,82	299,39
20	136,59	240,63
10	48,66	184,89
0		172,11

Tabla 4.1.5. Promedio de los valores obtenidos para C_1

A continuación, se presenta una comparativa de las discrepancias entre los valores para la carga y la descarga:

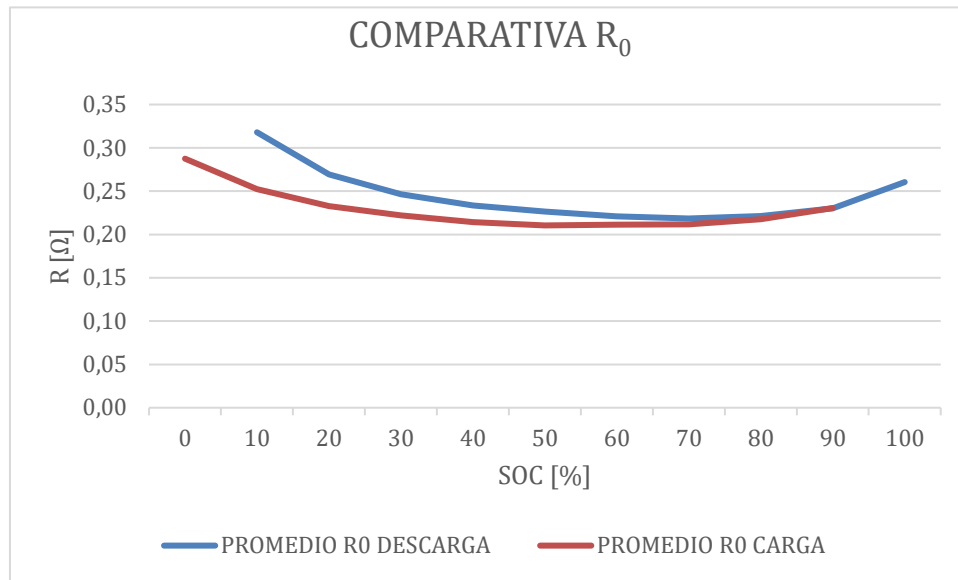


Figura 4.1.5. Comparativa de los valores de R_0 en la carga y descarga.

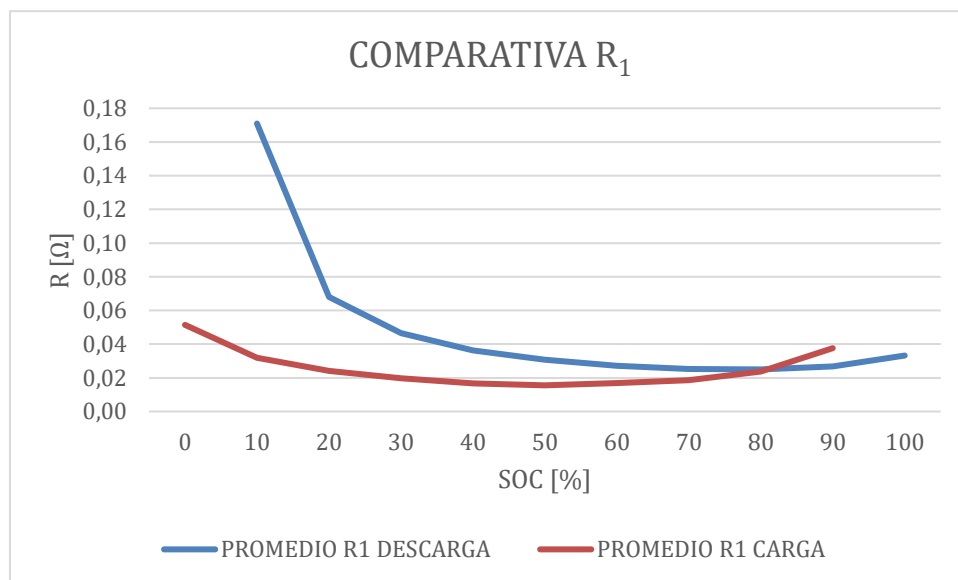


Figura 4.1.6. Comparativa de los valores de R_1 en la carga y descarga.

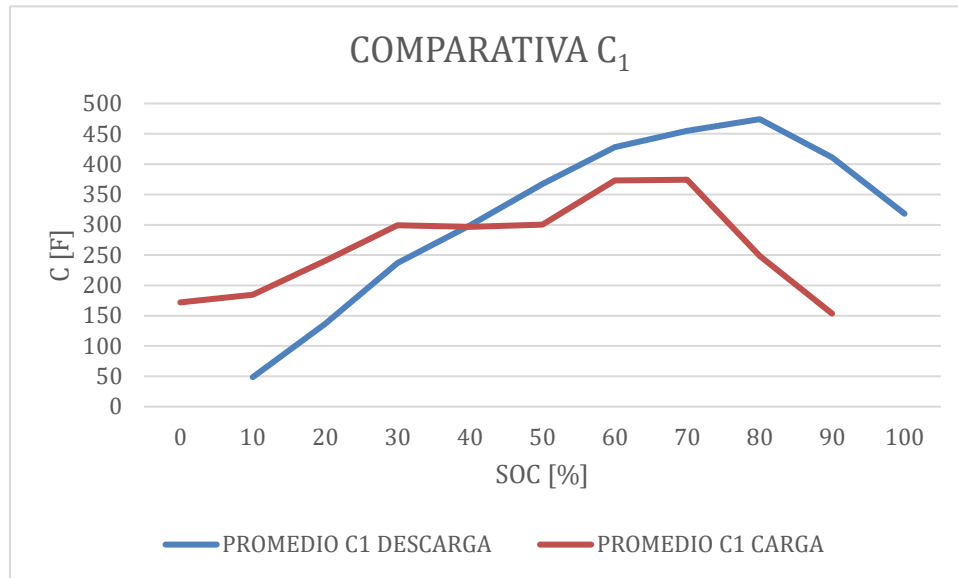


Figura 4.1.7. Comparativa de los valores de C_1 en la carga y descarga.

La manera en la que este ensayo afecta a la carga y descarga varía en función del sentido de la corriente debido a los procesos termodinámicos y químicos que un caso y otro implican. Por ello no se obtienen los mismos valores para la carga y la descarga.

4.2. Ensayo de degradación

Para obtener un modelo preciso de cómo se degrada la batería sería necesario analizar cada variable que afecta a la degradación individualmente. Algunas de las preguntas que debería responder este análisis son:

¿Cómo afecta la temperatura a la degradación? ¿y la intensidad? ¿y el volumen del tanque? ¿y la velocidad de la bomba? ¿y el tiempo de carga y descarga? y si el tiempo de carga no es el mismo que el de descarga ¿en qué medida afecta? ¿y el tiempo continuo de uso de la batería? y si la batería se mantiene un tiempo parada, ¿tendrá un tiempo de rodaje?

Para responder a cada una de estas preguntas habría que realizar cientos de ciclos monitorizando en todos ellos la capacidad de la manera más precisa posible.

Por poner un ejemplo, para ver cómo afecta la temperatura a la degradación habría que realizar varios cientos de ciclos completos midiendo en ellos la degradación a través de la duración de cada ciclo. Tras esto habría que restaurar el balance electrolítico, modificar la temperatura y de nuevo realizar varios cientos de ciclos para ver la variación entre ambos casos. Finalmente, habría que repetir el proceso para todo el rango de temperatura operativo.

Por supuesto aun analizando cada variable independientemente, es imposible crear un modelo perfecto. Sin embargo, el modelo será lo suficientemente bueno cuando represente fielmente la capacidad de la batería hasta el punto en el que debido a una excesiva degradación se decida remezclar los electrolitos de ambas semiceldas, restaurando el modelo a su punto de partida con nula degradación.

Realizar este tipo de ensayos es simplemente inalcanzable para este proyecto, por lo cual, alternativamente se propone un modelo de degradación simplificado.

Basándose en la información proporcionada por LIFTEC de una simulación por ordenador de más de 300 ciclos de carga y descarga de la batería, se va a construir una función que muestre la evolución de la capacidad con el tiempo, considerando por separado el tiempo de carga y de descarga, ya que la degradación durante el proceso de carga es más acusada.

Dentro de los procesos de degradación del electrolito por crossover [17], [14] se encuentran los que no dependen de la intensidad (difusión del electrolito a través de la membrana por gradiente de concentración o presión), y otros que sí dependen de la intensidad (migración). En este modelo no se van a tener en cuenta los factores que dependen de la intensidad, ya que, además de ser menos relevantes que los que dependen del tiempo, no se cuenta con la información necesaria para su análisis. Por tanto, el modelo será función de exclusivamente del tiempo.

La geometría del sistema simulado ha sido modelada con una malla detallada que replica el montaje experimental del LIFTEC. Las ecuaciones se resuelven usando un solver basado en OpenFOAM [2].

La simulación se realiza para tanques de 1 l de líquido electrolítico. Se realiza la simulación con ciclos de carga y descarga de aproximadamente 1,35 A y -1,35 A, aunque en la realidad la descarga no será a corriente constante e igual a la de la carga como norma general.

Los datos recogidos de la simulación pueden observarse en las siguientes gráficas, donde se expone la pérdida de capacidad según el tiempo acumulado de carga y de descarga respectivamente.

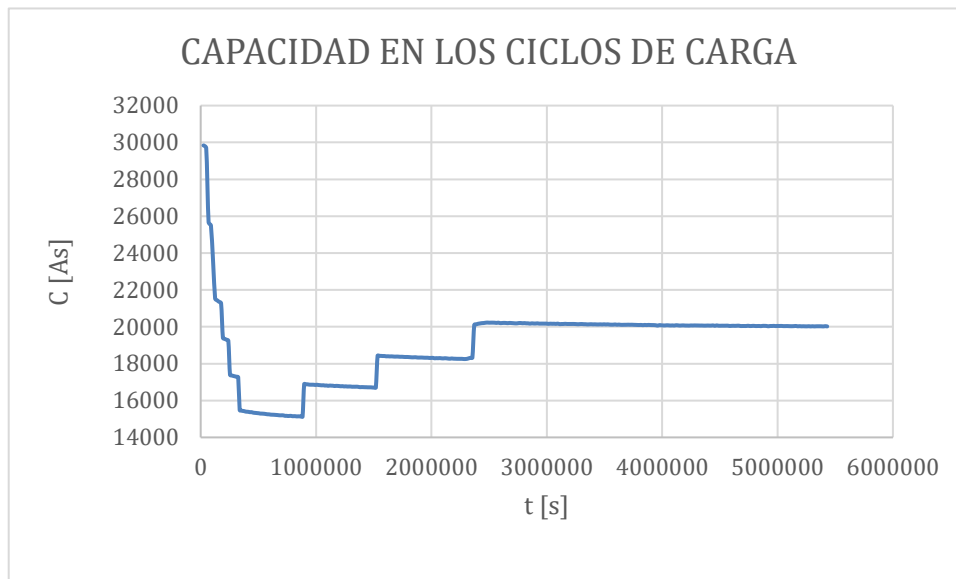


Figura 4.2.1. Capacidad en los ciclos de carga.

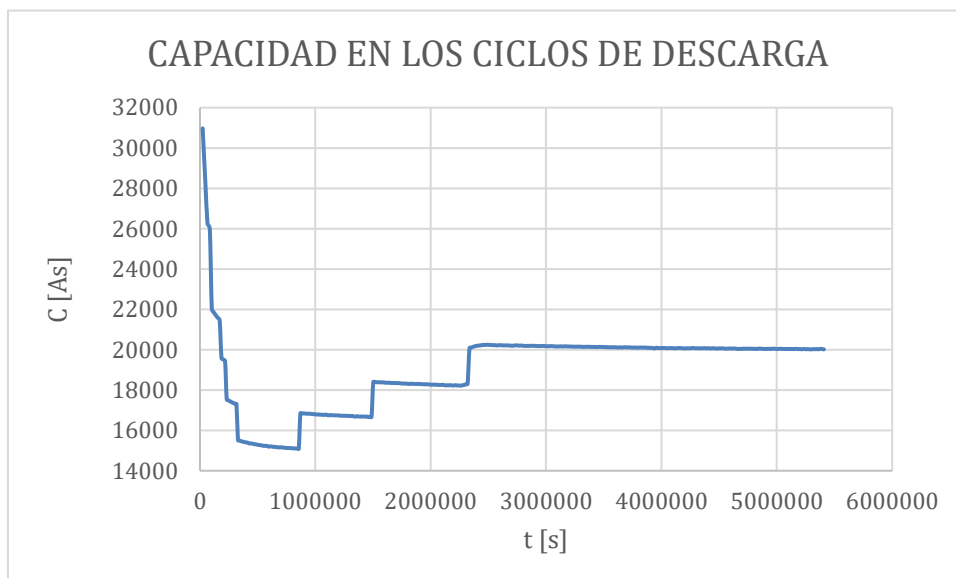


Figura 4.2.2. Capacidad en los ciclos de carga.

Se observa, que la capacidad cae muy rápidamente para después recuperar parte de ésta y estabilizarse. Sin embargo, el balance electrolítico se debería de haber recobrado mucho antes de alcanzar este punto, ya que, en su punto de máximas pérdidas, la capacidad de la batería se habría llegado a reducir a casi la mitad de su valor original.

Los datos recogidos en estas graficas son adaptados para las condiciones particulares de la batería que con la que se trabaja y componen una parte fundamental del modelo de la capacidad.

Capítulo 5. Simulación y resultados.

Este capítulo muestra y compara los valores simulados con los obtenidos experimentalmente.

El análisis de los datos se realiza para dos ciclos de carga y descarga completos, lo cual supone aproximadamente 7700s. Se considera una degradación inicial nula. La carga y la descarga se realizan a una intensidad constante de aproximadamente $\pm 0,9$ A con unos tanques de 0,06 l. Se considera, además, una temperatura constante e igual a 298 K.

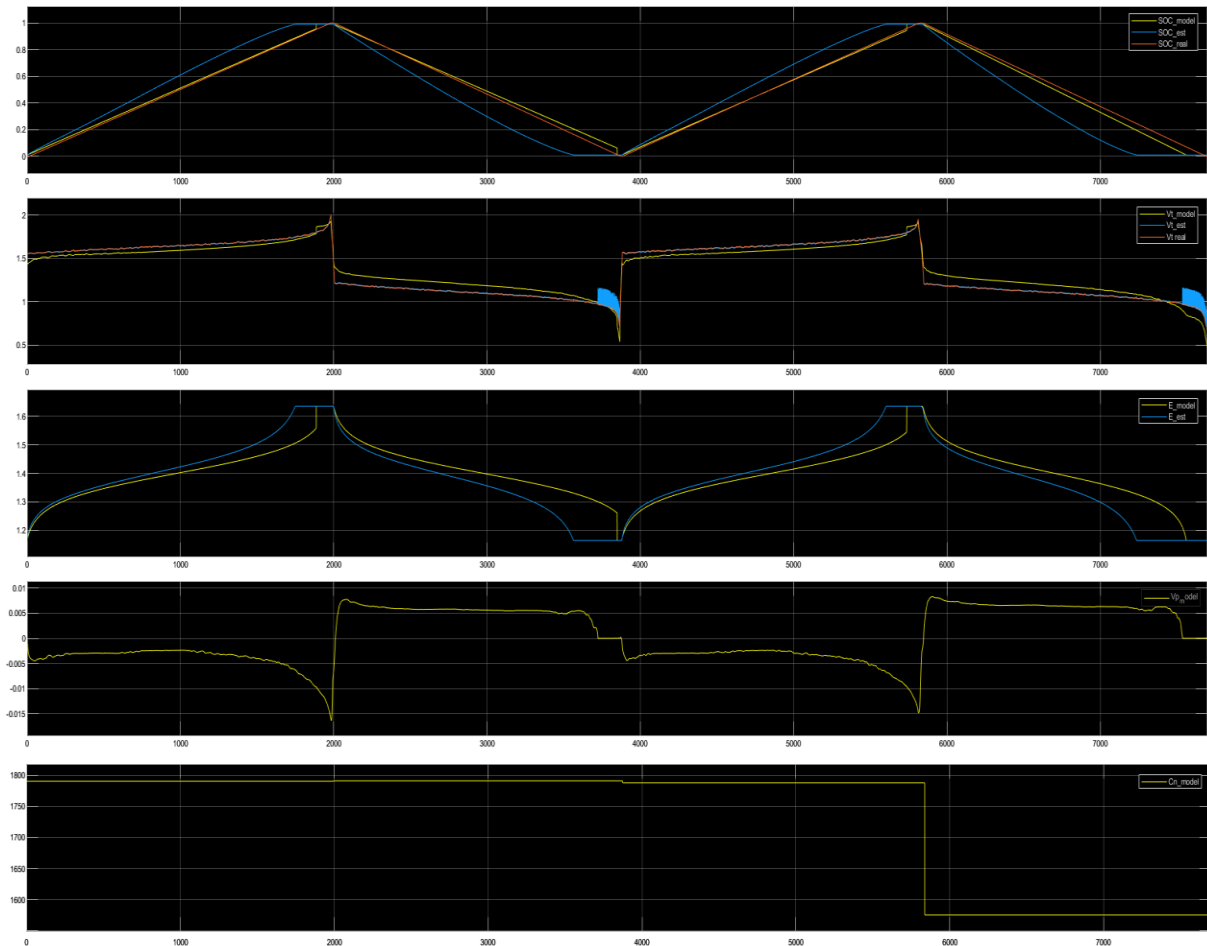


Figura 5.1. Por orden. SOC, V_t , E , V_p , C_n .

5.1. Capacidad (C_n)

En amarillo, el valor para C_n simulado

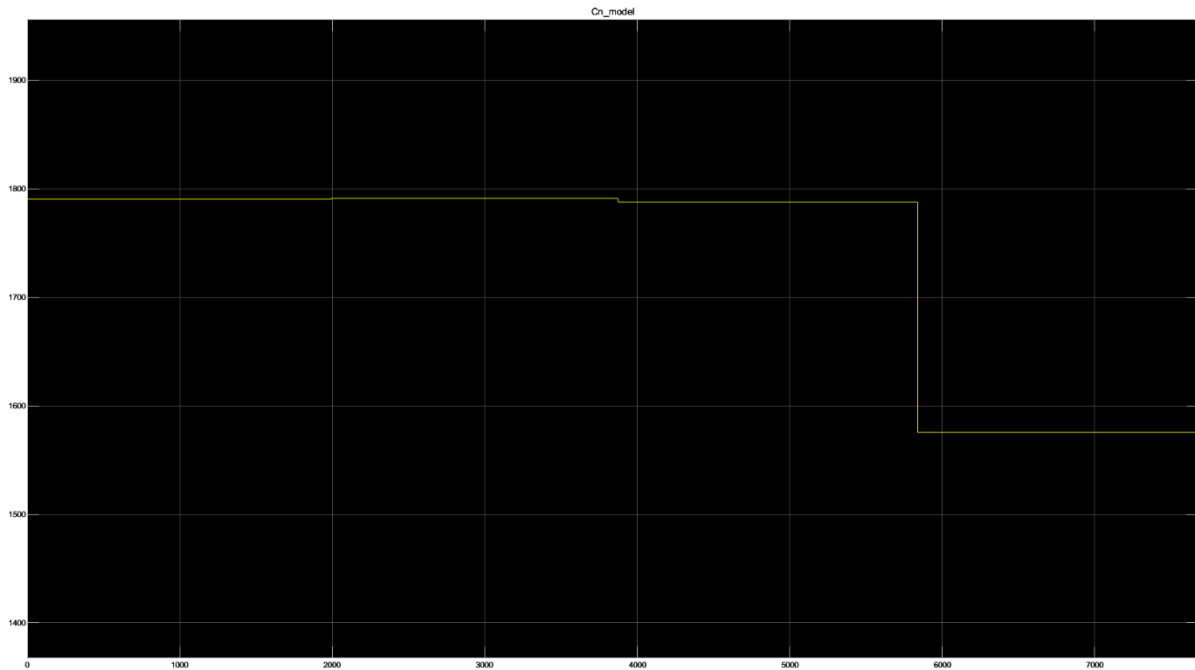


Figura 5.1.1. C_n simulado.

Entendiendo C_n tal y como se describe en la *ecuación 2.3.4.1.* es posible calcular el valor medio de C_n en función del tiempo total que toma la carga y descarga.

$$SOC = \frac{C_c}{C_n} = SOC_0 - \int_0^t \frac{I}{C_n} dt \quad (2.3.4.1.)$$

De esta manera se obtiene la siguiente comparativa para los valores de C_n (en azul) frente a C_c (en amarillo).

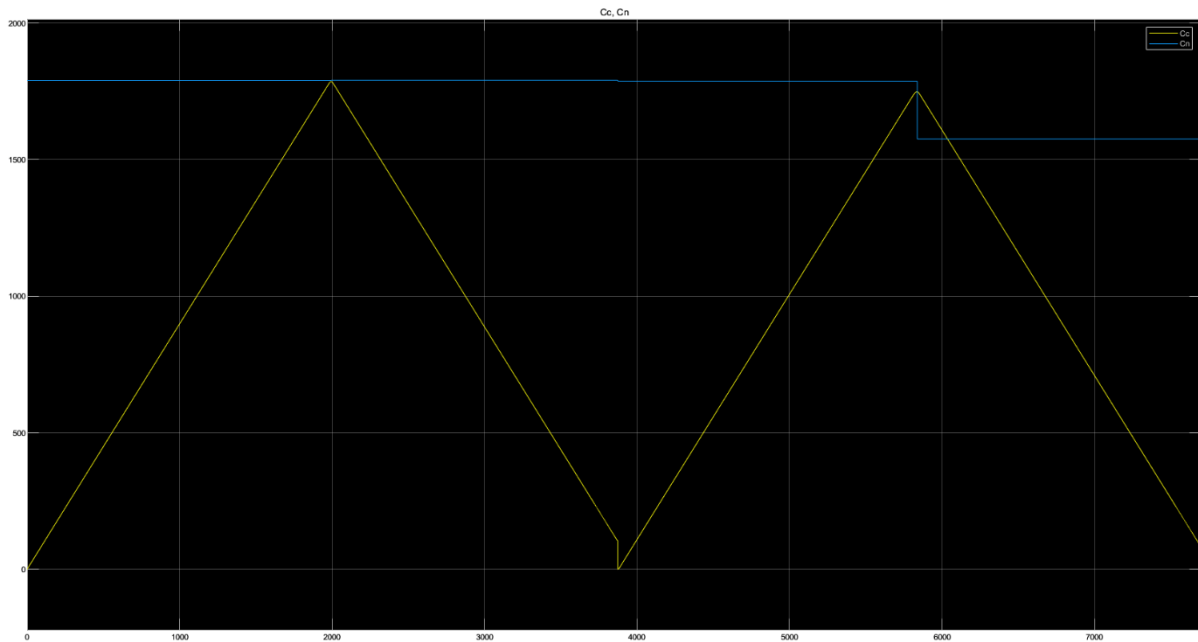


Figura 5.1.2. C_n (azul) y C_c (amarillo).

Si el modelo fuese correcto, cada uno de los máximos de C_c coincidiría aproximadamente con el valor de C_n . La coincidencia no sería exacta porque C_n es el valor instantáneo y el máximo de C_c sería equivalente al valor medio de C_n durante el ciclo de carga.

Se observa, además, que coherentemente la capacidad cargada es superior a la descargada debido a las pérdidas, por lo cual en el momento que se considera la batería completamente cargada se restablece el valor de C_c a 0.

Se puede concluir que la estimación inicial es correcta, sin embargo, 2 ciclos están lejos de ser un tiempo suficiente para validar el modelo considerado tiempos de uso prolongados.

5.2. Voltaje en los terminales (V_t)

En la figura se muestra en amarillo el valor simulado para el voltaje en los terminales, en azul, completamente solapado por el naranja, el valor del real muestreado y en naranja el valor de V_t observado.

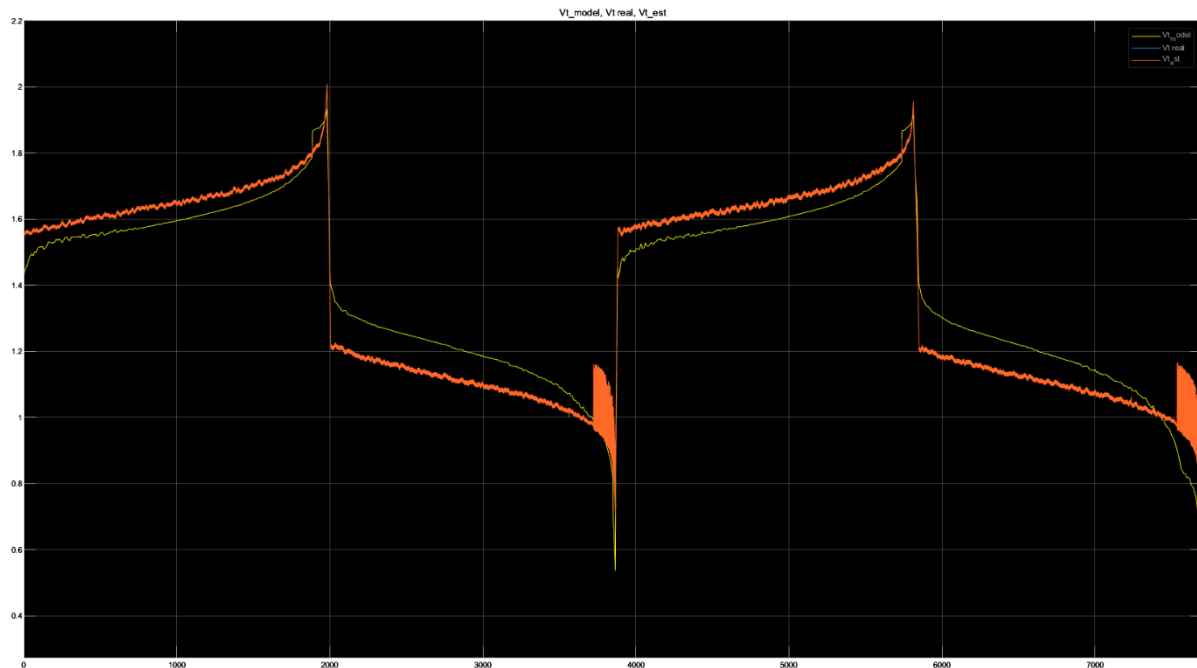


Figura 5.2.1. V_t simulado (amarillo), V_t real (azul), V_t observado (naranja).

V_t es una de las variables que más luz puede arrojar sobre la calidad del modelo y el observador. Como se observa, el valor simulado difiere en gran medida del observado y el real, lo que lleva dos posibles conclusiones.

La primera es que el modelo no es bueno. Sin embargo, como se verá a continuación el SOC simulado sí coincide aproximadamente con el SOC real. Por tanto, es posible que pueda existir algún parámetro no considerado, externo al modelo, que haga variar en unos pocos milivoltios el voltaje en los terminales. Este parámetro podría ser una resistencia en los anclajes del potencióstato, la propia resistencia interna del potencióstato, o las impurezas en el electrolito entre otros... Esto podría solucionarse hallando qué produce esta variación y añadiendo elementos al modelo.

5.3. Estado de carga (SOC)

En la siguiente figura, en amarillo, el valor para el SOC simulado, en azul, el observado y en naranja el real (calculado en laboratorio).

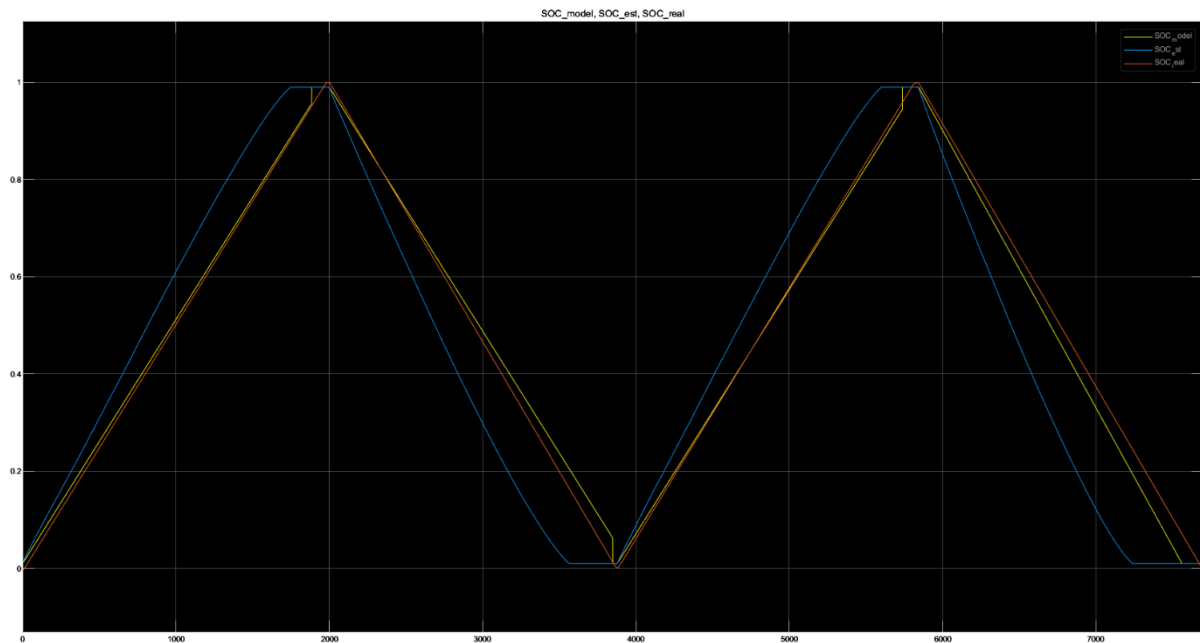


Figura 5.3.1. SOC simulado (amarillo), SOC observado (azul), SOC real (naranja).

En primer lugar, hay que considerar que el valor de SOC real no puede ser 100% exacto, pues es calculado en el laboratorio suponiendo un progreso lineal en el tiempo. Además, el ciclo para el que se calcula es realizado tras haber ejecutado un ciclo previo de puesta en marcha. Por ello, se cuenta con cierta degradación que en el modelo se supone nula. Así, se esperaría que el valor real del SOC fuese ligeramente inferior al mostrado.

Con esta salvedad, se establece el origen del SOC simulado y el observado en el mismo punto, un valor de 0,01, ya que el sistema no puede trabajar con 0. Como se ve, y como era de esperar por el resultado obtenido para el voltaje en los terminales, el SOC observado difiere en gran medida del real, al contrario que el valor simulado que, al menos durante estos 2 ciclos se mantiene cercano al valor real.

Sin embargo es de esperar que, al no tener ninguna retroalimentación, el error para el SOC simulado comience a aumentar. Como ya se advierte en los 2 ciclos mostrados, tomando 2 valores iguales del SOC real para cada ciclo de descarga se comprueba que ya existe una variación del SOC simulado de 6,5% entre uno y otro.

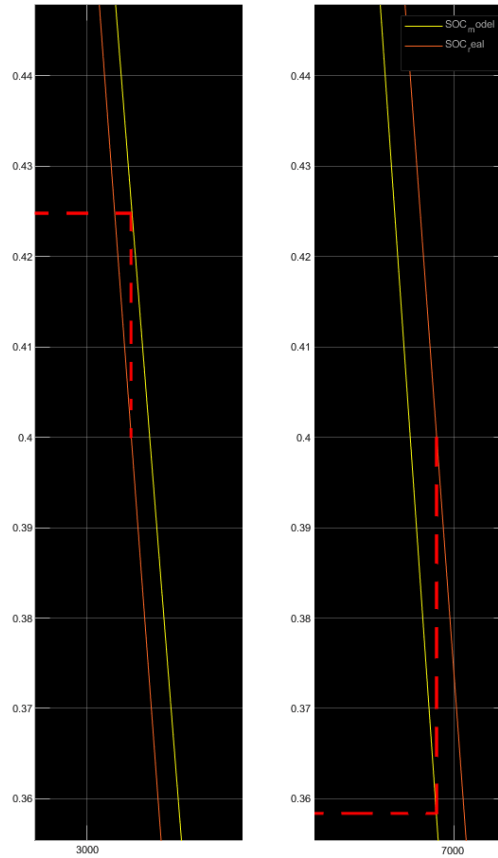


Figura 5.3.2. Diferencia entre SOC simulado (amarillo) y SOC real (naranja).

Es esperable que a cada ciclo que pase, el error aumente en 6,5%. La acción correctora consistente en actualizar el SOC a 0 o 1, cuando éste se conozca, ayudará a corregir esta diferencia, pero ésta seguirá existiendo. Además, si se opera la batería indefinidamente sin realizar ciclos completos es de esperar que este error tienda a infinito.

5.4. Conclusiones

Los resultados, aunque prometedores, muestran que el observador todavía no funciona perfectamente en su estado actual.

El valor simulado no obstante ofrece un valor moderadamente realista del estado de carga durante los primeros ciclos tras una calibración. Lo cual conduce a pensar que añadiendo términos al modelo original pudiera ser posible obtener un observador adecuado.

Por su parte el modelo de degradación es difícilmente validable sin muestras de una duración considerable con diferentes valores de intensidad. Por ello se han incluido sistemas que seleccionan el valor de la capacidad mas cercano a la realidad que se tenga disponible. Esto ayuda a mantener el error del modelo de degradación en unos límites tolerables, siempre y cuando se realicen ciclos completos con cierta periodicidad.

Desgraciadamente, ante la ausencia de un mayor volumen de datos, no es posible refinar el modelo para mejorar su precisión. Dado que se prevé realizar más experimentos que permitirán seguir con el proceso de optimización, este proyecto puede considerarse como un punto de partida que permite una fácil implementación de mejoras sobre el modelo y observador aquí expuestos.

Capítulo 6. Trabajo futuro

Existen fundamentalmente dos aspectos de este proyecto que podrían mejorarse en un trabajo futuro. Ellos son:

- 1º. Modelo de la batería: es necesario hallar un modelo que dé una representación muy cercana a la realidad para poder aplicar correctamente el observador. Parece existir algún elemento externo al modelo dado de la batería que no se ha tenido en cuenta. Si se puede determinar y se añade al modelo actual, debería ser posible conseguir un valor de V_t medido más cercano al valor simulado, y con ello un SOC observado que también se aproximaría mejor al simulado, y por tanto al real. Pero que evitaría el error que el SOC simulado acarrea consigo.
2. Modelo de la capacidad: el modelo de la capacidad no es necesariamente erróneo, sin embargo, es quizás demasiado simple al considerar pocas variables. Sería necesario un estudio en profundidad de una cantidad considerable de ciclos que estudiase el efecto que las diferentes variables producen sobre la degradación. Estos efectos podrían ser integrados a lo largo del modelo.

Existen otros aspectos de la batería sobre los que este proyecto no se ha centrado o lo ha hecho muy superficialmente. Sin embargo, un estudio de los mismos daría como resultado una mejora en las estimaciones y calidad de la batería en general. Estos son:

- El sistema de seguridad (SS, por sus siglas en inglés): que actuaría en caso de emergencia. Con la ayuda de sensores se podrían detectar los problemas más comunes y realizar paradas de emergencia o simplemente dar la alerta al usuario de la batería.
- Equilibrado de celdas: si bien es cierto que se han estudiado formas de reequilibrar los líquidos [31], para este proyecto el desequilibrio se ha asumido. No se ha estudiado cuándo ni cómo reequilibrar la batería. El equilibrado de celdas propondría cuándo hacerlo. Pese a ello, sí se ha implementado una forma de restaruar el balance, para que este punto sea fácilmente adaptable.
- Ciclo de vida: si bien es cierto, que las VRFBs tienen un tiempo de vida limitado, al igual que cualquier otro sistema de almacenamiento de energía, como éste es notablemente superior al de otras alternativas, no se ha considerado. Un estudio en profundidad de este aspecto implicaría estudiar la evolución de la batería tras toda su vida útil, lo cual llevaría una gran cantidad de tiempo. Es posible modelar este aspecto de la VRFB, y es fácilmente adaptable al modelo de degradación, pues ello sólo supondría un término extra dependiente del tiempo a priori invariante ante la restauración del balance.
- Sistema de gestión de la batería (BMS, por sus siglas en inglés): al menos parte de ello se ha descartado del proyecto. El BMS, monitoriza, controla y protege las baterías, equipo e instrumentación, así como el funcionamiento normal del flujo en la batería [14]. Para efectos de este proyecto sólo se ha tenido en cuenta la parte de monitorización y tan sólo lo relativo a los parámetros eléctricos.

Abreviaturas

BMS: sistema de gestión de la batería, por sus siglas en inglés, Battery Management System.

ICRFB: batería de flujo redox de hierro-cromo, por sus siglas en inglés Iron-Chromium Redox Flow

LIFTEC: Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión.

RFB: batería de flujo redox, por sus siglas en inglés Redox Flow Battery.

SOC: estado de carga, por sus siglas en inglés, State Of Charge.

SS: sistema de seguridad, por sus siglas en inglés, Surveillance System.

VRFB: batería de flujo redox de vanadio, por sus siglas en inglés, Vanadium Redox Flow Battery.

Referencias

- [1] B. Xiong, J. Zhao, Y. Su, Z. Wei, and M. Skyllas-Kazacos, "State of charge estimation based on sliding mode observer for vanadium redox flow battery," *IEEE Power Energy Soc. Gen. Meet.*, vol. 2018-Janua, no. 4, pp. 1–5, 2018, doi: 10.1109/PESGM.2017.8274042.
- [2] L. V. Fernando Zorrilla, Manuel Montiel, Radu Mustata, Raul Losantos, "Effects of electrolyte composition on the degradation of vanadium redox flow batteries in a multiphysics 3D model," *Curr. under Revis. Prepr. Submitt. to Elsevier*.
- [3] Enerdata, "Consumo energético total." <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>.
- [4] La información, "Finalizan en China la presa de las Tres Gargantas tras 23 años de obras." https://www.lainformacion.com/economia-negocios-y-finanzas/Finalizan-presa-Gargantas-anos-obras-Tres-Yangtse-Mao-medioambiente-desplazados-23_0_955404703.html.
- [5] Climate Technology Centre & Network, "Flywheels." <https://www.ctcn.org/technologies/flywheels>.
- [6] Genius Engineering, "Thermal Battery - Solution to All Problems with Renewable Energy (Thermal Energy Storage)." <https://www.youtube.com/watch?v=-EqpUTIBQdY>.
- [7] "Fuel cell." https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell.
- [8] L. G. Up, "How does a hydrogen fuel cell work?" https://www.youtube.com/watch?v=a4pXAmIjdUA&ab_channel=Let%27sGrowUp.
- [9] S. R. O. Ramadan, S. Omer, M. Jradi, H. Sabir, "Analysis of compressed air energy storage for large-scale wind energy in Suez, Egypt," 2016. <https://academic.oup.com/ijlct/article/11/4/476/2527586#49068757>.
- [10] E. Tharumalingam, "Compressed Air Energy Storage (CAES)." <https://www.youtube.com/watch?v=-8nxA1Un400>.
- [11] "Compressed-air energy storage." https://en.wikipedia.org/wiki/Compressed-air_energy_storage.
- [12] Tesla, "Powerwall." https://www.tesla.com/es_es/powerwall.
- [13] J. Marcus, "The Better Batteries That Will Power Your Phone — and a Green Future," 2019. [Online]. Available: <https://news.usc.edu/trojan-family/battery-technology-usc-green-sustainable-energy/>.
- [14] X. Li and J. Zhang, *Redox Flow Batteries; Fundamentals and applications*. 2544.
- [15] J. Huguet, "Giant Flow Batteries Could Power Your City in the Future," *Seeker*, [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=_qsKUVQtAhA.
- [16] "BU-303: Confusion with Voltages." https://batteryuniversity.com/learn/article/confusion_with_voltages#:~:text=Lithium-ion,3.70V%2Fcell or higher.
- [17] T. Jirabovornwisut and A. Arpornwichanop, "A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 45, pp. 24485–24509, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.106.
- [18] S. Kim, "Vanadium Redox Flow Batteries: Electrochemical Engineering," *Energy Storage Devices*, pp. 1–19, 2019, doi: 10.5772/intechopen.85166.
- [19] NASA, "SPINOff 50 YEARS OF NASA-DERIVED TECHNOLOGIES (1958-2008)," no. 301, 2008.
- [20] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, and M. A. Green, "New All-Vanadium Redox Flow Cell." .
- [21] "Battery Industry, RFB – Redox flow battery manufacturers." <https://batteryindustry.tech/rfb-redox-flow-battery-manufacturers/>.

- [22] "Vanitec, VANADIUM REDOX FLOW BATTERY COMPANIES." <http://www.vanitec.org/vanadium-redox-flow-battery-vrfb-companies>.
- [23] "Vanadium Redox Flow Battery (VRFB) technology is increasingly being tested or deployed across the globe." <https://willigan.digital/pr/bold-editorial/vanitec/v3/>.
- [24] "Investing news, 4 Top Vanadium-mining Countries." <https://investingnews.com/daily/resource-investing/battery-metals-investing/vanadium-investing/vanadium-producing-countries/>.
- [25] W.-Y. Chang, "The State of Charge Estimating Methods for Battery: A Review," *ISRN Appl. Math.*, vol. 2013, no. 1, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1155/2013/953792.
- [26] M. C. and M. Farrokhi, "State-of-charge estimation for lithiumion batteries using neural networks and EKF," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 4178–4187.
- [27] T. H. and C.-J. Wang, "Support vector based battery state of charge estimator," *J. Power Sources*, vol. 141, pp. 351–358, 2005.
- [28] and J. A. V. V. J. C. Á . Antón, P. J. G. Nieto, C. B. Viejo, "Support vector machines used to estimate the battery state of charge," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 5919–5926.
- [29] and D. E. R. A. J. Salkind, C. Fennie, P. Singh, T. Atwater, "Determination of state-of-charge and state-of-health of batteries by fuzzy logic methodology.," *J. Power Sources*, vol. 80, pp. 293–300., 1999.
- [30] and M. S.-K. B. Xiong, J. Zhao, Z. Wei, "Extended Kalman filter method for state of charge estimation of vanadium redox flow battery using thermal-dependent electrical model," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 50–61, 2014.
- [31] S. Corcuera and M. Skyllas-Kazacos, "State-of-Charge Monitoring and Electrolyte Rebalancing Methods for the Vanadium Redox Flow Battery," *Eur. Chem. Bull.*, vol. 1, no. 12, pp. 511–519, 2012, doi: 10.17628/ECB.2012.1.511.
- [32] Y. Shtessel, C. Edwards, and L. Fridman, *Sliding Mode Control and Observation, Series: Control Engineering*, vol. 10. 2016.
- [33] J. Guldner and V. I. Utkin, "The chattering problem in sliding mode systems," *Fourteenth international Symp. Math. theory networks Syst. MTNS2000*, 2000.